

[Reference 3 cited against Japanese Patent Application 2005-026950]
Published Japanese Translation of PCT International publication for Patent
Application H03-502698 A
Publication Date: June 20, Year of Heisei-03 (1991)
Int. Cl.5: C07C55/00,-69/593, C07D307/60
(Gazette in total 27 pages)
Title of Invention: NOVEL POLYMERIC DISPERSANTS HAVING
ALTERNATING POLYALKYLENE AND SUCCINIC GROUPS
Japanese Patent Application H01-510562
Filing Date: September 29, Year of Heisei-01 (1989)
Japanese Translation Submission Date: May 29, Year of Heisei-02 (1990)
International Application No. PCT/US89/04270
International Publication No. WO90/03359
International Publication Date: April 5, Year of Heisei-02 (1990)
Priority: (31) 251613, (32) September 29, 1988, (33) US
Inventor: James J. Harrison (US)
Applicant: Chevron Research & Technology Co. (US)

⑫ 公表特許公報(A).

平3-502698

⑬ 公表 平成3年(1991)6月20日

⑭ Int.Cl.⁹ 識別記号 庁内整理番号 審査請求 未請求
C 07 C 55/00 6742-4H 予備審査請求 未請求
C 07 D 307/60 8018-4H
Z 6971-4C※

部門(区分) 3(2)

(全 27 頁)

⑮ 発明の名称 ポリアルキレン基とスクシン基とを交互に有する新規なポリマー系分散剤

⑯ 特 題 平1-510582
⑰ 出 願 平1(1989)9月29日

⑱ 翻訳文提出日 平2(1990)5月29日
⑲ 国 際 出 願 PCT/US89/04270
⑳ 国際公諸番号 WO90/03359
㉑ 国際公開日 平2(1990)4月5日

優先権主張 ㉒ 1988年9月29日 ㉓ 米国(U.S.) ㉔ 251,613

⑳ 発 明 者 ハリソン, ジェームス ジェ アメリカ合衆国 94947 カリフォルニア州 ノバト, ストンヘブ
イ, コート 12

㉑ 出 願 人 シェブロン リサーチ アンド アメリカ合衆国 94120 - 7141 カリフォルニア州, サンフラン
テクノロジー カンパニー ススコ ビー. オー. ボックス 7141

㉒ 代 理 人 弁理士 浅 村 皓 外 3 名

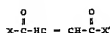
㉓ 指 定 国 AT(広域特許), AU, BE(広域特許), BR, CH(広域特許), DE(広域特許), DK, FI, FR(広域特
許), GB(広域特許), IT(広域特許), JP, KR, LU(広域特許), NL(広域特許), SE(広域特許)

最終頁に続く

① 発明(内容に変更なし)

請求の範囲

1. 不飽和酸反応剤を高分子量オレフィンとの共重
合体であつて、このオレフィンが生成する共重合体が
溶剤油中に可溶性であるのに充分の数の炭素原子を有
するものであり、かつまた、全オレフィンの少なくと
も20%がアルキルビニリデン異性体よりなる前記共
重合体。
2. 全オレフィンの少なくとも50%がアルキルビ
ニリデン異性体よりなる、請求項1に記載の共重合体。
3. 上記不飽和酸反応剤が式:



(式中、XおよびX'は、それぞれ独立して、-OH、
-C≡Cおよび-O-低級アルキルよりなる群から選ばれ、
あるいはXおよびX'は1つになつて-O-を要する)
で示される化合物である、請求項2に記載の共重合体。

4. 1.0より大きい、平均重合度を有する、請求項
1に記載の共重合体。
5. 上記オレフィンが約5000〜約50000の平均
分子量を有する、請求項4に記載の共重合体。
6. 上記オレフィンがポリイソブテンである、請求
項5に記載の共重合体。
7. 約1.5〜約10の平均重合度を有する、請求項

6に記載の共重合体。

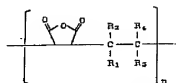
8. 上記酸反応剤が無水マレイン酸よりなる、請求
項7に記載の共重合体。

9. 上記ポリイソブテンが約9000〜約25000の
平均分子量を有する、請求項8に記載の共重合体。

10. 全オレフィンの少なくとも約70%がアルキル
ビニリデン異性体である、請求項9に記載の共重合体。

11. 上記アルキルビニリデン異性体がノテラビニリ
デンである、請求項10に記載の共重合体。

12. 式:



[式中、nは1またはそれ以上であり、そしてR₁、
R₂、R₃およびR₄は水素、炭素原子1〜6個を有す
る低級アルキルおよび高分子量ポリアルキルから選ば
れるが、R₁およびR₂は水素であり、そしてR₃およ
びR₄のうちの一つは低級アルキルであり、そして他
の一つは高分子量ポリアルキルであるが、あるいは
R₃およびR₄は水素であり、そしてR₁およびR₂のう
ちの一つは低級アルキルであり、そして他の一つは高
分子量ポリアルキルである]

で示される共重合体。

15. 上記高分子量ポリアルキルが少なくとも約50個の炭素原子を有するポリイソブチレンよりなる、請求項12に記載の共重合体。

14. 上記ポリイソブチレンが約500～50000の平均分子量を有する、請求項13に記載の共重合体。

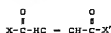
15. 上記ポリイソブチレンが約900～2500の平均分子量を有する、請求項14に記載の共重合体。

16. 約1.1～約2.0の平均重合度を有する、請求項15に記載の共重合体。

17. 上記低級アルキルがメチルである、請求項16に記載の共重合体。

18. 高分子量オレフィンを逐次添加開始剤の存在の下に、不飽和酸反応剤と反応させることを包含する方法によつて製造された生成物で、上記高分子量オレフィンの全体の少なくとも約20%はアルキルビニリデン異性体よりなり、かつまた、上記高分子量オレフィンは、当該生成物が隔離槽中で可溶性であるのに充分の数の炭素原子を有するものである前駆生成物。

19. 上記不飽和酸反応剤が式：



(式中、XおよびX'は、それぞれ独立して、-OH、-Clまたは-O-低級アルキルよりなる群から選ばれるか、あるいはRおよびR'は、一緒になつて、-O-を表

す約1703 cm^{-1} の範囲に、スチンイミド赤外線吸収特性を有する、請求項26に記載のポリスチンイミド。

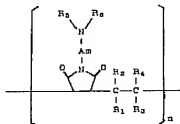
28. 上記ポリアミンがアミン炭素原子約2～約12個および炭素原子約2～約40個を有する、請求項26に記載のポリスチンイミド。

29. 上記ポリアミンが式 $\text{H}_2\text{N}(\text{YHN})_p\text{H}$ (式中、Yは炭素原子2～6個を有するアルキレンであり、そしてpは1～6の整数である)を有する、請求項28に記載のポリスチンイミド。

30. 共重合体中のスチン基に対するポリアミンの投入モル比が約0.1である、請求項29に記載のポリスチンイミド。

31. 共重合体中のスチン基に対するポリアミンの投入モル比が約0.5である、請求項29に記載のポリスチンイミド。

32. 式：



(式中、nは1またはそれ以上であり、Amはアミン

基)

で示される化合物である、請求項18の方法で製造される生成物。

20. 全オレフィンの少なくとも50%がアルキルビニリデン異性体よりなる、請求項19の方法で製造される生成物。

21. 上記高分子量オレフィンが約500～約5000の平均分子量を有する、請求項20の方法で製造される生成物。

22. 上記高分子量オレフィンがポリイソブチレンである、請求項21の方法で製造される生成物。

23. 約1.5～約1.0の平均重合度を有する請求項22の方法で製造される生成物。

24. 上記酸反応剤が無水マレイン酸であり、そして上記アルキルビニリデン異性体がメチルビニリデンである、請求項23の方法で製造される生成物。

25. 赤外線分光分析により測定して、約1775 cm^{-1} ～約1784 cm^{-1} の範囲に、無水コハク酸エステル伸縮振動を有する、請求項1、または11に記載の共重合体。

26. 請求項1、または11に記載の共重合体を、少なくとも1個の塩素置換炭素原子を有するポリアミンと反応させることにより製造されるポリスチンイミド。

27. 赤外線分光分析により測定して、約1697 cm^{-1}

炭素原子約0～約10個および炭素原子約2～約40個を有し；そして R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、水素、炭素原子1～6個を有する低級アルキルおよび高分子量ポリアルキルから選ばれるが、 R_1 および R_2 は水素であり、そして R_3 および R_4 のうちの一つは低級アルキルであり、そして他の一つは高分子量ポリアルキルであるか、あるいは R_3 および R_4 は水素であり、そして R_1 および R_2 のうちの一つは低級アルキルであり、そして他の一つは高分子量ポリアルキルであり；そして R_5 および R_6 は、独立して、水素、炭素原子1～6個を有する低級アルキルまたはフェニルであるか、あるいは R_5 および R_6 は一緒になつて環を形成している、炭素原子3～6個を有するアルキレンである)で示される化合物。

33. 上記高分子量ポリアルキルが、少なくとも約50個の炭素原子を有するポリイソブチレンよりなる、請求項32に記載の化合物。

34. 上記ポリイソブチレンが約500～約5000の平均分子量を有する、請求項33に記載の化合物。

35. Amが式 $\{(\text{ZHN})_p\text{H}\}$ (式中、ZおよびZ'は、独立して、炭素原子2～6個を有するアルキレンであり、そしてpは1～6の整数である)を有し、そして R_5 および R_6 は水素である、請求項34に記載の化合物。

36. 約1.1～約2.0の平均重合度を有する、請求項35に記載の化合物。

特表平3-502698(3)

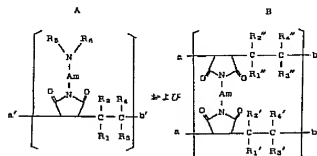
37. 上記ポリイソブチレンが約900~約2500の平均分子量を有する。該項項る4に記載の化合物

38. 上記低級アルキルがメチルである、請求項37に記載の化合物。

39. 約 1.5 ～ 約 1 0 の平均重合度を有する、請求項 38 に記載の化合物。

40. 2 および $2'$ がエチレンであり、そして p が 2 、 3 または 4 である、請求項 37 に記載の化合物。

41. 式:



〔式式中、 AM は、アミン塩基触媒初期0~10個および炭素触媒約2~40個を有する鎖状重合体であり、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_1' 、 R_2' 、 R_3' 、 R_4' 、 R_1'' 、 R_2'' 、 R_3'' および R_4'' は、水素、炭素触媒1~6個を有する低級アルキルおよび高分子量ポリアルキルから選ばれるが、 R_1 および R_1' は水素であり、そして R_2 および R_4 のうちの一つは低級ポリアルキルであり、そして他の

求項 41 に記載のランダム ポリスタジニミド。

43. 上記ポリイソブチル系が約500~5000の平均分子量を有する、請求項42に記載のランダムポリスチンイミド。

44. Am が式 $-\text{C}(\text{ZNH})_p\text{Z}'-$ (式中、 Z は炭素原子 2 ～ 6 個を有するアルキレンであり、 Z' は炭素原子 2 ～ 6 個を有するアルキレンであり、そして p は 0 ～ 5 の整数である) を有し、そして R_5 および R_6 は水素である、請求項 43 に記載のランダム ポリスタジレン。

45. A 単位と B 単位との平均合計が約 2 ～約 5 日である、請求項 4 4 に記載のランダム ポリスチレンイミド。

46. 上記ポリイソブチレン系が約900~約2500の平均分子量を有する、請求項45に記載のランダムポリスタチンイミド。

47. 上記係数アルキルがメチルである、請求項 46 に記載のランダム ポリメタシニミド。

48. A 単位よりも約 2 ～ 約 10 倍多い B 単位を含有する、請求項 47 に記載のランダム ポリスタシニミド。

49. α および β がエチレンであり、そして p が 1、2 または 3 である、諸項 4 日に記載のランダム ポリスタジニミド。

50. ガソリンまたはジゼル範囲で沸とうする炭化

つはポリアルキルであるか、あるいは R_2 かよび R_3
は水素であり、そして R_2 かよび R_3 のうちの一つは低級
アラルキルであり、そして他の一つはポリアルキルで
あり； R'_1 かよび R'_2 は水素であり、そして R'_3 かよ
 $b_i R_3$ のうちの一つは低級アラルキルであり、そして他
の一つはポリアルキルであるか、あるいは R'_2 かよび
 R'_3 は水素であり、そして R'_1 かよび R'_3 のうちの
一つは低級アラルキルであり、そして他の一つはポリアル
キルであり；そして R''_1 かよび R''_2 は水素であり、そし
て R''_3 かよび R''_4 のうちの一つは低級アラルキルであ
り、そして他の一つはポリアルキルであるか、あるい
は R''_3 かよび R''_4 は水素であり、そして R'_3 かよび
 $a_j R_3$ のうちの一つは低級アラルキルであり、そして他の
一つはポリアルキルであり； R_3 かよび R_4 は、独立し
て、水素、炭素原子1〜6個を有する低級アラルキルま
たはフェニルであるか、あるいは R_3 かよび R_4 は一様
にすべて、環を形成している。炭素原子3〜8個を有
するアリレンであり；そして m 、 n 、 p 、 q および v
は共有結合の九つの部位位置を表わすが、ただし各単位内
の α 部位または β' 部位の少なくとも一方は β 部位また
は γ 部位に共有結合している]

42. 上記高分子量ポリアルキルが少なくとも約50個の炭素原子を有するポリイソブチル基よりなる、

水素および酸素項 29 に記載のポリスチンイミド約 30 ~ 約 5000 ppm を含有する燃料組成物。

52. ガソリンまたはジゼル範囲で沸とりする炭化水素および精製項40に記載の化合物約30〜約5000 ppmを含有する燃料組成物。

53. ガソリンまたはジゼル燃料で誘導する炭化水素および酸素炭素 4 9 に記載のランダム ポリスチンイミド約 30 ~ 約 5000 ppm を含有する燃料組成物。

54. 150°F～400°Fの範囲で沸とうする。不活性で安定な親脂性有機溶剤および請求項11に記載の非重合体約5～約50重量%を含む有機溶剤。

55. 150℃～400℃の範囲で沸とうする、不飽和で安定な蒸気性有機溶剤および請求項29に記載のポリスチンイミド約5～約50重量%を含有する燃料燃焼物。

54. 150℃～400℃の範囲で測とうとする、不活性で安定な親油性有機溶剤および請求項40に記載の化合物約5～約50重量%を含む有機溶剤混合物。

57. 150°～400°下の範囲で焼とうする、不活性で安定な凝固性有機溶剤および請求項49に記載のランダムポリスチンイミド約5～約50重量部を含む燃焼溶媒物。

58. 潤滑性粘度のオイルおよび請求項11に記載の共重合体の分散有効量を含む潤滑油組成物。

59. 潤滑性粘度のオイルおよび請求項29に記載のポリスチレンイミドの分散有効量を含有する潤滑油組成物。

60. 潤滑性粘度のオイルおよび請求項40に記載の化合物の分散有効量を含有する潤滑油組成物。

61. 潤滑性粘度のオイルおよび請求項49に記載のランダム ポリスチレンイミドの分散有効量を含有する潤滑油組成物。

62. 潤滑性粘度のオイル約90〜約50重量多および請求項11に記載の共重合体約10〜約50重量多を含有する潤滑油組成物。

63. 潤滑性粘度のオイル約90〜約50重量多および請求項29に記載のポリスチレンイミド約10〜約50重量多を含有する潤滑油組成物。

64. 潤滑性粘度のオイル約90〜約50重量多および請求項40に記載の化合物約10〜約50重量多を含有する潤滑油組成物。

65. 潤滑性粘度を有するオイル約90〜約50重量多および請求項49に記載のランダム ポリスチレンイミド約10〜約50重量多を含有する潤滑油組成物。

66. 少なくとも1個の一級または二級アミン基を有する、請求項26に記載のポリスチレンイミドを環状カーボネートあるいは鎖状のエーテルまたはポリカーボネートと反応させることを含む方法によつて製造される生成物。

特許(内容に変更なし)

明 細 書

ポリアルキレン系とスチレン系とを交互に有する新規なポリマー系分散剤

発明の背景

本発明は潤滑油組成物に使用する分散剤の中間体として、あるいは分散剤それら自体として有用である組成物に関する。さらに、これらの組成物の一部は、スラッシュおよびワックスを分散させるのに使われている分散剤および変性剤 V100 シール適合性を有する、新規な高分子量分散剤の製造に有用である。

本発明の高分子量分散剤はまた、潤滑油組成物に対し、流動性改良特性を有利に付与し、この特性は、これらの分散剤を含有するマルチグレード潤滑油組成物から粘度指数改良剤の若干部分を削減することを充分に可能にする。

アルケニル置換無水コハク酸は分散剤として使用されている。この種のアルケニル置換無水コハク酸は2種の異なる方法、熱処理法(たとえば、米国特許第3,361,673号参照)および塩素化法(たとえば、米国特許第3,172,892号参照)によつて製造されている。熱処理法によつて製造されたポリイソプタニル無水コハク酸(「PIBSA」)は、生成物中に二重結合を有する単量体であるという特徴を有する。塩素化

67. ポリスチレンイミドを環状カーボネートと反応させる、請求項66に記載の生成物。

68. 環状カーボネートがエチレンカーボネートである、請求項67に記載の生成物。

69. 請求項26に記載のポリスチレンイミドを、酸化水素、ハロゲン化水素、ホルミルおよびホルミル酸のエステルよりなる群から選ばれるホルミル化合物と反応させることを含む方法によつて製造される生成物。

70. ホルミル化合物がホルミル酸である、請求項69に記載の生成物。

法によるPIBSAの正確な構造は明確に決定されていないが、塩素化法PIBSAは、生成物中に、二重結合、無水コハク酸置換以外の環および(または)塩素を有する単量体であるという特徴を有する。(たとえば、J. WeillおよびD. Billonによる「Reaction of Chlorinated Polyisobutene with Maleic Anhydride: Mechanism Catalyzed by Dichloromaleic Anhydride», Revue de l'Institut Français du Pétrole, 40巻、第1号、77〜89頁(1965年、1985年参照))。このような組成物は1列1単量体系付加物を含有しており(たとえば、米国特許第3,219,664号; 同第3,381,022号参照)、またポリアルケニル置換無水コハク酸の1個当たりで少なくとも1, 3個のスチレン基が付加されているポリアルケニル置換無水コハク酸を有する付加物を含有する(たとえば、米国特許第4,234,435号参照)。

さらにまた、無水マレイン酸といくつかの脂肪族α-オレフィンとの共重合体が製造されている。このように生成された重合体は、原料用分散剤およびこれらの化合物とポリオール類またはポリエーテル類との反応によるポリエーテル製造における中間体を包含する種々の目的に有用である。しかしながら、約30個より多い炭素原子を有するオレフィン類は比較的非反応性であることが見い出されている。(たとえば、米国特許第3,461,108号; 同第3,560,455号;

同部3,5,6,4,5,6号;同部3,5,6,4,5,7号;同部3,5,8,0,8,9,5号;同部3,7,0,6,7,4号;同部3,7,2,9,4,5,0号および同部3,7,2,9,4,5,1号参照)。

発明の要旨

本発明は、不飽和酸反応剤とその全体の少なくとも約20%がアルキルベンジリデン異性体である高分子量オレフィンとの共重合体であつて、スチレン系とポリアルキル系とが交互に存在する共重合体を含有する、添加剤として有用な新規組成物に関する。この高分子量オレフィンは、生成する共重合体が潤滑油中で可溶性であるに充分の数の炭素原子を有する。適当なオレフィンは約2個またはそれ以上の炭素原子(好ましくは、約52個またはそれ以上の炭素原子)を有するオレフィンを包含する。このよう好適な高分子量オレフィンには、ポリブテン系が含れる。特に好適なオレフィンは、約500〜約5,000の平均分子量を有し、オレフィン全体の少なくとも50%がアルキルベンジリデン異性体であるポリブテン系である。

これらの共重合体は、分散剤それら自体として、そしてまた、潤滑油中に使用された場合に、改良された分散性および(または)清浄性を有する、別個の分散剤添加剤の製造における中間体として有用である。

これらの共重合体はまた、二重結合、無水コハク酸環以外の環、または塩基を含有していないことから(これは熱処理法PIBBAおよび塩基化法PIBBAと異な

る点である)有利であり、従つて、改善された安定性および塩基が存在しないことによる改善された環境適応性を有する。

本発明はまた、本発明の共重合体をポリアミンと反応させ、ポリスチレンイミドを生成させることにより製造されるポリスチレンイミド膜に関する。本発明はまた、モノ-ポリスチレンイミド膜(この場合は、ポリアミン成分を1個のスチレン系と反応させる)、ビス-ポリスチレンイミド膜(この場合は、ポリアミン成分を2個の共重合体分子のそれぞれからのスチレン系と反応させ、共重合体分子を効果的に交差結合させる)および高級ポリスチレンイミド膜(この場合は、ポリアミン成分を2個以上の共重合体分子のそれぞれからのスチレン系と反応させる)に関する。これらのポリスチレンイミド膜は燃料およびオイルの分散剤および(または)清浄剤として有用である。さらにまた、これらのポリスチレンイミド膜は、有利な粘度改良性を有し、潤滑油に使用した場合に、粘度指数クレジット(「V.I. Credit」)を提供することができ、これにより、これを含有するマルチグレード潤滑油から粘度指数改良剤(「V.I. 改良剤」)の一部を削減することを可能にすることができる。

さらにまた、本発明のポリスチレンイミド膜は、梯子状重合体構造または交互結合重合体構造を形成することができる。これらの構造は、このよう構造がさ

らに安定であり、かつまた加水分解の劣化に対して、およびまた剪断力による劣化に対して耐性であると信じられることから、有利である。

さらに、本発明はまた、ポリアミン成分の炭素の1個または2個以上が、ヒドロカルビル オキシカルボニル、ヒドロキシヒドロカルビル オキシカルボニルまたはヒドロキシポリ(オキシアルキレン)-オキシカルボニルで置換されている、修飾されたポリスチレンイミド膜に関する。これらの修飾されたポリスチレンイミド膜は、燃料またはオイルに使用するための、改良された分散剤および(または)清浄剤である。

従つて、本発明はまた、主量の潤滑性粘度を有するオイルおよび分散性および(または)清浄性を与えるのに充分な量の発明の共重合体、またはポリスチレンイミド、または塩基スチレンイミド添加剤を含有する潤滑油組成物に関する。本発明の添加剤はまた、潤滑油組成物として組成することができる。この潤滑油は潤滑性粘度のオイル約90〜約50重量%および本発明の添加剤約10〜約50重量%よりなることができる。

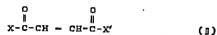
本発明によるもう一種の組成物は燃料組成物であり、これは主量部の、ガソリンまたはディーゼル燃料と併用する燃料および分散性および(または)清浄性を与えるのに充分な量の共重合体、ポリスチレンイミドまたは修飾スチレンイミド添加剤よりなる。本発明

はまた、燃料潤滑油に關し、これは約150下〜約400下の範囲で沸とうする、不溶性で安定な親油性有機溶剤および本発明の添加剤約5〜約50重量%よりなる。

実施例

本明細書で使用するかぎりにおいて、下記の用語は、別段のことなき限りかぎり、下記の意味を有するものとする。

「不飽和酸反応剤」(unsaturated acidic reactants)の用語は、一般式



(式中、XおよびX'は、同一または異なるが、XおよびX'のうちの少なくとも一つは、アルコキシをエスチル化する。アンモニアまたはアミンとアミン塩またはアミドを形成する、反応性金属または塩基性反応性金属化合物と金属塩を形成する、およびアルキル化剤として機能するように、反応することができるとする)で示されるマレイン酸系またはフマル酸系反応剤を意味する。代表的には、Xおよび(または)X'は-OH、-O-ヒドロカルビル、-OH* (X'は1個の金属、アンモニウムまたはアミン カチオンを被覆する)、-NH₂、-O₂、-Brであり、そしてまた、XとX'とは一緒になつて、橋水素を形成する-O-であることもできる。好

ましいXおよびYは、両方のカルボキシル官能性基がアシル化反応に参加できるような基である。他の適当な不飽和酸反応剤は電子-不足オレフィン類、たとえばモノフェニル無水マレイン酸；モノメチル、ジメチル、モノクロロ、モノプロモ、モノフルオロ、ジクロロおよびジフルオロ無水マレイン酸；H-フェニルマレイドおよびその他の置換マレイミド；イソマレイミド；フマル酸、マレイン酸、アルキル無水マレエートおよびフマルエート、ジアルキルマレエートおよびマレエート、フマル酸およびマレアル酸；ならびにマレオニトリルおよびフマルオニトリルを包含する。

「アルキルビニリデン」または「アルキルビニリデン異性体」の用語は、下記のビニリデン構造



(式中、Rは、開環他および燃料中で生成する分子に溶解性を付与するに充分の鎖長を有するアルキルまたは置換アルキルであり、従つて、Rは一般に、少なくとも約30個の炭素原子、好ましくは、少なくとも約50個の炭素原子を有する、そしてR_Yは炭素原子約1〜約6個を有する低級アルキルである)を有する高分子量オレフィン類およびポリアルキレン成分を意味する。

「開環油中で可溶性」の用語は、その物質が開環油

または燃料などの脂肪族および芳香族の炭化水素類中に、幾何的に全ての割合で、溶解することができることを意味する。

「高分子量オレフィン」の用語は、それらの反応生成物に対し、開環他中で溶解性を付与するに充分の分子量および鎖長を有するオレフィン類(異質不飽和を有する重合したオレフィンを含む)を意味する。代表的には、約32個またはそれ以上の炭素を有するオレフィンで充分である(好ましくは、オレフィンは約52個またはそれ以上の炭素を有する)。

「高分子量ポリアルキル」の用語は、このような高重合性を有して生成された生成物が開環油中で可溶性であるのに充分の分子量およびヒドロカルビル鎖長を有するポリアルキル高重合物を意味する。代表的には、これらの高分子量ポリアルキル高重合物は、少なくとも約50個の炭素原子、好ましくは、少なくとも約50個の炭素原子を有する。これらの高分子量ポリアルキル高重合物は高分子量オレフィン類から誘導することができる。

「PIBSA」の用語は、ポリイソブチル無水コハク酸を意味する。

「ポリPIBSA」の用語は、本発明の範囲内にある一群の共重合体を表わし、これはスチレン系とポリイソブチル系とが交互に存在する、ポリイソブチンと不飽和酸反応剤との共重合体である。ポリPIBSAは下記の一般式を有する：



(式中、WおよびZは、-OH、-Clおよび-O-低級アルキルよりなる群から独立して選ばれるか、あるいは一般に括つて、-O-を置き、無水コハク酸基を形成している)を有する高重合物を表わす。

「重合度」の用語は、重合体の長さを表わし、また組中の反復(単量体)単位の数を意味する。重合体の平均分子量は、重合度と反復単位(単量体)の平均分子量との積である。従つて、平均重合度は重合体の平均分子量を反復単位の平均分子量で割算することによつて計算される。

「ポリスチンイミド」の用語は、本発明の共重合体とポリアミンとの反応生成物を表わす。

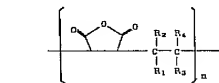
図面の簡単な説明

Fig 1は、本発明のポリスチンイミドの具体例の一つを示すものであり、Fig 1に於いて、Rはポリイソブチルであり、R₁は低級アルキルであり、Iは開始性基であり、そしてTは停止性基である。

発明の詳細な説明

1. 共重合体

本発明の共重合体は、全オレフィン組成の少なくとも



(式中、nは1またはそれ以上であり；R₁、R₂、R₃およびR₄は水素およびメチルおよび少なくとも約30個の炭素原子(好ましくは、少なくとも約50個の炭素原子)を有するポリイソブチルから選ばれるが、R₁およびR₂は水素であり、そしてR₃およびR₄のうちの二つはメチルであり、そして他はポリイソブチルであるか、あるいはR₃およびR₄は水素であり、R₁およびR₂のうちの二つはメチルであり、そして他の一つはポリイソブチルであるかのどちらかである)を有する。

「PIBSA数」の用語は、100%ポリアクティブペースでポリPIBSA中の無水物(スチン系)含有量を表わす。このPIBSA数は、ケン化数を生成物中のポリPIBSAパーセントで割算することにより計算される。単位は%KOH/g試料である。

「スチン系」(succinic group)の用語は、次

も約20%がアルキルビニリデン異性体よりなる、高分子量オレフィンを、遊離基開始剤の存在の下に、不飽和酸反応剤と反応させることにより、製造される。適当な高分子量オレフィンは、生成する共重合体が高降着中で可溶性であるのに充分な数の炭素原子を有し、従って、約32個炭素またはそれ以上の炭素原子を有する。好適な高分子量オレフィンは、ポリイソプテン類およびポリプロピレン類である。ポリイソプテン類は特に好適であり、約500〜約5000、さらに好ましくは約900〜約2500の分子量を有するポリイソプテンが特に好ましい。好適な不飽和酸反応剤は無水マレイン酸を包含する。

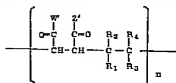
本発明の共重合体の製造に使用される高分子量オレフィンは、一般に異なる分子量を有する分子の混合物であるから、生成する共重合体分子はそれぞれ、一般に、異なる分子量を有する高分子量ポリアルカレンの混合物を含有する。また、重合度が異なる共重合体分子の混合物が生成される。

本発明の共重合体は1またはそれ以上、好ましくは約1.1〜約20、さらに好ましくは約1.5〜約10の平均重合度を有する。

別の図子の中でも、本発明は、全組成の少なくとも約20%がメチルビニリデンよりなる、これらの高分子量オレフィンを、遊離基開始剤の存在の下に、不飽和酸反応剤と反応させると、ポリアルカレン系とスチ

を、遊離基開始剤の存在の下に、不飽和酸反応剤と反応させることにより製造される。この生成共重合体はポリアルカレン系とスチレン系とを交互にし、そして1またはそれ以上の平均重合度を有する。

本発明の共重合体は下記の一般式を有する：



この式において、WおよびZ'は、-OHおよび-O-低級アルキルよりなる群から独立して選ばれるか、またはWおよびZ'は一緒になつて、-O-を要し、環状コハク酸系を形成しており、nは1またはそれ以上であり、そしてR₁、R₂、R₃およびR₄は、水素、1〜6個の炭素原子を有する低級アルキルおよび高分子量ポリアルカルから選ばれるが、R₁およびR₂は水素であり、そしてR₃およびR₄のうちの一つは低級アルカルであり、そして他の一つは高分子量ポリアルカルであるか、あるいはR₃およびR₄は水素であり、そしてR₁およびR₂のうちの一つは低級アルカルであり、他の一つは高分子量ポリアルカルである。

好ましい態様において、不飽和酸反応剤として、無水マレイン酸が使用される場合には、この反応は、主として次式で示される共重合体を生成させる：

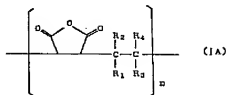
シレン系とが交互に存在する共重合体が得られるという、本発明者の驚くべき発見にもとづいている。このことは、ポリイソプテンのようなポリアルカレンを、遊離基開始剤の存在の下に、無水マレイン酸のような不飽和酸反応剤と反応させると、PIBBAに係る熟処理法により生成されるものと同様の、単量体状1:1付加物が生成するという開示があることから驚くべきことである（たとえば、米国特許第3,364,786号参照）。高分子量オレフィンは、これらの条件の下で比較的高反応性であることが開示されており、この事実を、ALCL₃触媒を使用して生成されたポリイソプテン（このポリイソプテン中のアルキルビニリデン異性体の割合は非常に小さい（約20%より少ない））を、遊離基開始剤の存在の下に、無水マレイン酸と反応させると、生成物の収率は低いという、本発明者の発見によつて確認されている。さらに、得られた生成物は、分子量の点で、熟処理法PIBBAに類似している。

従つて、本発明の共重合体は、不飽和の高割合、少なくとも20%、がアルキルビニリデン構造、元とえば式



（式中、RおよびR'は式IIの場合について前記に定義したとおりである）

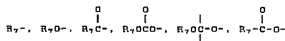
で示される構造である“反応性”高分子量オレフィン



この式において、nは約1〜約100、好ましくは約2〜約20、さらに好ましくは2〜10であり、そしてR₁、R₂、R₃およびR₄は水素、約1〜6個の炭素原子を有する低級アルカルおよび高分子量ポリアルカルから選ばれるが、R₁およびR₂は水素であり、そしてR₃およびR₄のうちの一つは低級アルカルであり、そして他の一つは高分子量ポリアルカルであるか、あるいはR₃およびR₄は水素であり、そしてR₁およびR₂のうちの一つは低級アルカルであり、そして他の一つは高分子量ポリアルカルである。

好ましくは、この高分子量ポリアルカル系は、少なくとも約30個の炭素原子（好ましくは、少なくとも約50個の炭素原子）を有する。好ましい高分子量ポリアルカル系は、ポリイソプテン系を包含する。好適なポリイソプテン系は、約500〜約5000、さらに好ましくは約900〜約2500の平均分子量を有する系を包含する。好適な低級アルカル系はメチルおよびエチルを包含し、特に好ましい低級アルカル系はメチルを包含する。

一般に、これらの共重合体は、重合反応に使用される遊離基開始剤との反応の結果として、開始性基、Iと停止性基、Tとを有する。このような場合において、開始性基 (initiator group) および停止性基 (terminator group) は下記の高であることができる：



これらの基において、 R_7 は水素、アルキル、アリール、アルカリル、シクロアルキル、アルコキシ、シクロアルコキシ、アシル、アルケニル、シクロアルケニル、アルキニルまたは置換基として、ニトリル、ケト、ハロゲン、ニトロ、アルキル、アリールなどから独立して選ばれる1〜4個によって置換されていてもよいアルキル、アリールまたはアルカリルである。別様に、開始性基および（または）停止性基は、開始剤ともう一種の物質、たとえば附炭との反応生成物から誘導することもでき、たとえば開始剤はトルエンと反応して、ベンジル基を生じることができる。

本発明の共重合体は、熟処理法の生成物が二重結合および1個の置換基を有する無水コハク酸を有することから、熟処理法により製造されたPIBBAと異なっている。本発明の共重合体は、塩素化法の生成物が二重結合、無水コハク酸置換以外の置換基は1個あるいは2個以上の塩素原子を含有することから、塩素化法に

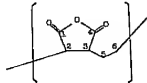
有し、特に好ましくは、その鎖に沿って、2炭素原子当り1個の分枝を有する。これらの分枝鎖状オレフィン、好ましくは、炭素原子3〜6個を有するオレフィン、好ましくは炭素原子3〜4個を有するオレフィン、特に好ましくはプロピレンまたはイソブチレンの重合体によって製造されるポリアルケンとなる。使用される付加-重合性オレフィンは通常、1-オレフィン類である。分枝鎖は炭素原子1〜4個、さらに一般的には、炭素原子1〜2個、を有しており、好ましくはメチルである。好ましいアルキルビニリデン異性体はメチル-またはエチル-ビニリデン異性体であり、さらに好ましくはメチルビニリデン異性体である。

本発明の共重合体の製造に使用する、特に好適な高分子量オレフィンは、反応性の高いメチルビニリデン異性体を少なくとも約20%、好ましくは少なくとも50%、さらに好ましくは少なくとも70%を含有するポリイソブチレンである。適当なポリイソブチレンはPIB₃触媒を使用して製造されたものを包含する。メチルビニリデン異性体が総組成のうちの割合を占めて、C₄のようなポリイソブチレンの製造は、米国特許第4,152,499号および同第4,165,080号に記載されている。

慣用の AlCl_3 触媒を使用して製造されたポリイソブチレンは、不飽和炭化水素、たとえは無水マレイン酸と遊離基開始剤の存在の下に反応させると、分子量の減

少によって製造されるPIBBAとも異なっている。

本発明の共重合体は、二重結合、無水コハク酸置換以外の置換基は塩素原子を含有していない。さらに、無水コハク酸置換は2位置および3位置の2ヶ所で置換されている（すなわち、2個の置換基を有し、そのうちの1つは水素であることができる）、すなわち、式：



を有する。

A11) 高分子量ポリアルケン系

高分子量ポリアルケン系は高分子量オレフィン由来する。本発明の共重合体の製造に使用される高分子量オレフィンは、生成する組成物が触媒、燃料などに可溶性であり、かつた適合性であるような充分の長さの鎖長を有する；かつた、高分子量オレフィン中のアルキルビニリデン異性体は総オレフィン組成の少なくとも約20%を占めている。

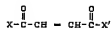
C₄のような高分子量オレフィンは、一般に、異なる分子量を有する分子の混合物であり、その鎖に沿って、6炭素原子当り少なくとも1個の分枝を有し、好ましくはその鎖に沿って、2炭素原子当り1個の分枝を有

して熟処理法PIBBAと類似した生成物が生成される、すなわち、共重合体状生成物は生成されない。

約500〜約5000の平均分子量を有するポリイソブチレンは好適である。約900〜約2500の平均分子量を有するものは、特に好ましい。

A12) 不飽和炭化水素

本発明の共重合体の製造に使用される不飽和炭化水素は次式で示されるマレイン酸またはフマル酸系の炭化水素となる：



この式において、XおよびX'は同一または異なるが、XおよびX'のうちの少なくとも一つは、アルコールをエステル化する、アミノアまたはアミンとアミン塩またはアミドを生成する、反応性金属または塩素性炭化水素の金属化合物と金属塩を形成する、およびアレート形成する機能で、反応することのできる高である。代表的には、XおよびX'は-OH、-O-ヒドロカルビル、-OH⁺（ここでM⁺は1当量の金属、アミノウムまたはアミンカチオンである）、-NH₂、-Clまたは-Brであるか、あるいはXとX'とは一緒になつて、無水物を形成する、-O-であることもできる。好ましくは、XおよびX'は、両方のカルボキシル官能基性がアシル化反応に参加することができるように高である。好ましくは炭化水素において、XおよびX'はそれぞれ

立して、 $-OR$ 、 $-OR$ および $-O-$ 低級アルキルよりなる群から選ばれ、あるいは X および X' は一般に n つ、 $-O-$ を脱す。無水マレイン酸は好ましい酸反応剤である。他の好適な酸反応剤は、電子不足オレフィン類、たとえばモノフェニル無水マレイン酸；モノメチル、ジメチル、モノプロピル、モノブチル、モノフェニル、ジフェニルおよびジブチル無水マレイン酸； N -フェニルマレイミドおよびその他の置換マレイミド；イソマレイミド；フマル酸、マレイン酸、アルキル無水マレエートおよびフマルエート、ジアルキルマレエートおよびマレエート、フマル酸無水マレエート；ならびにマレオニトリルおよびフマルオニトリルを含む。

好適な不飽和酸反応剤は無水マレイン酸およびマレイン酸を含む。特に好適な酸反応剤は無水マレイン酸である。

A(3) 共重合体の一般的製法

前記したように、本発明の共重合体は、反応性高分子量オレフィンと不飽和酸反応剤とを、遊離基開始剤の存在の下に反応させることによつて製造される。

この反応は、約 -30°C 〜約 210°C 、好ましくは約 40°C 〜約 150°C の温度で行なうことができる。本発明者は、重合の程度が温度に對し直比例することを見出した。従つて、好ましい高分子量の共重合体を得るためには、低い方の反応温度を使用すると有利

も開始させることができる。このような開始剤は当分野で周知である。しかしながら、遊離基開始剤の選択は、使用する反応温度により左右される。

好適な遊離基開始剤は過酸化化合物タイプの重合開始剤およびアゾタイプの重合開始剤である。所望により、反応の開始に、照射線を使用することもできる。

過酸化化合物タイプの遊離基開始剤は有機または無機の過酸化化合物であることがあり、有機過酸化化合物は、一般式： R_1OOR_2 （式中、 R_1 はいずれかの有機基であり、そして R_2 は水素および/または有機基よりなる群から選ばれ）を有する。 R_1 および R_2 は両方ともに、有機基であることができ、好ましくは、所望によりハロゲンなどの置換基を有する、炭化水素、アリールおよびアルキル基であることができる。好適な過酸化化合物は tert -ブチルパーオキシド、 tert -ブチルパーオキシベンゾエートおよびジブチルパーオキシドを含む。

その他の適当な過酸化化合物の例には、これらに制限されないが、過酸化ベンゾイル、過酸化クロロイル；その他の tert -ブチルパーオキシド；2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド； tert -ブチルヒドロパーオキシド；ジメチルパーオキシド；ジエチルパーオキシド；アセチルヒドロパーオキシド；ジエチルパーオキシジカボネート； tert -ブチルパーベンゾエートなどが包含される。

である。たとえば、反応を約 138°C で行なう場合には、約1.3の重合度が得られる。しかしながら、反応を約 40°C の温度で行なつた場合には、約1.05の平均重合度が得られる。

この反応は、同時に、すなわち高分子量オレフィンと酸反応剤とを用いて行なうことができ、遊離基開始剤は適当な割合で添加し、次いで反応温度で維持する。

別法として、この反応は、有機剤中で行なうこともできる。一例として、反応剤を溶媒中で一緒に混合することがある。適当な溶媒は、反応剤および遊離基開始剤が可溶であるものを包含し、アセトン、テトラヒドロフラン、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、トルエン、ジメチル、クロロベンゼン、キシレンなどを包含する。反応が完了した後、揮発性成分はストリップングにより除去することができる。有機剤を使用する場合に、有機剤は好ましくは、酸反応剤および生成した生成物に對して不溶性であり、一般に、効果的な撹拌を確保するのに充分な量で使用する。

さらにまた、本発明者の同僚の W. R. Rube は、ポリPIBAの製造において、反応用の溶媒としてPIBAまたはポリPIBAを使用することによつて、改善された結果が得られることを見出した（たとえば、本明細書の例16、例17Aおよび例17B参照）。

一般に、共重合は、いずれの遊離基開始剤によつて

α , β -アゾビスイソプロピロニトリルによつて代置されるアゾタイプの化合物はまた、充分に知られている遊離基促進物質である。これらのアゾ化合物は分子中に $N=N$ -基が存在しており、この基のバランは有機基によつて調製されており、この有機基のうちの一つは好ましくは三級炭素に結合しているものである。他の適当なアゾ化合物は、これらに制限されないが、 p -プロモベンゼンジアゾニウム フルボレート； p -トリルジアゾアミノベンゼン； p -プロモベンゼンジアゾニウム ハイドロキサイド；アジメチルおよびフェニルジアゾニウム ハライドを含む。適当なアゾタイプ化合物の例は、1951年5月8日付で Paul Pinkney に対して発行された米国特許第2,551,813号に記載されている。

照射を行わない場合、開始剤の使用量が選ばれた特定の開始剤、使用される高分子量オレフィンおよび反応条件にほとんど依存することは勿論のことである。開始剤は、均論、反応溶媒中に可溶でなければならない。通常の開始剤濃度は、酸反応剤1モルに對し、開始剤0.001:1〜0.2:1であり、好ましい量は0.005:1〜0.01:1である。

重合温度は、開始剤を分解させ、所望の遊離基を生じさせるのに充分に高くあるべきである。たとえば、開始剤として過酸化ベンゾイルを使用する場合に、反応温度は約 75°C 〜約 90°C 、好ましくは約 80°C

〜約85℃であることができる。さらに高い温度およびさらに低い温度を使用することもでき、適当な広い温度範囲は約20℃〜約200℃であり、好ましい温度は約50℃〜約150℃である。

反応圧力は溶媒を液相に維持するのに充分であるべきである。従つて、圧力はほぼ大気圧〜100 psiの間またはそれ以上であることができるが、好ましい圧力は大気圧である。

反応時間は通常、酸反応剤および高分子量オレフィンと共重合体に実質的に完全に変換するのに充分な時間である。反応時間は、適当には1〜24時間であり、好ましい反応時間は、2〜10時間である。

前記したように、対象の反応は、溶媒型重合反応である。高分子量オレフィン、酸反応剤、溶媒および開始剤はいずれが適当な方法で一緒に混合することができる。重要な条件は、遊離基を生じる物質の存在の下に、高分子量オレフィンと酸反応剤とを密に接触させることである。たとえば、反応はバッチ式で行なうことができ、この場合には、酸反応剤、開始剤および溶媒の混合物に、高分子量オレフィンを初めに全部、加えるか、あるいは高分子量オレフィンを酸反応剤に、順次的に、または連続的に加える。別法として、反応剤は別の順序で一層に混合することもできる；たとえば、反応ボット中の高分子量オレフィンを溶媒に、酸反応剤および開始剤を加えることができる。もう一つ

の方法では、反応混合物の成分を連続的に反応器に追加し、生成物の一部分を回収トレインに、または一連になつていて、別の反応器に連続的に移すことができる。反応はまた、コイル型反応器で適当に行なうこともでき、この場合には、成分をコイルに沿つた一点または二点以上の部位で加える。

一つの予想される過程においては、不飽和酸反応剤と高分子量の高ビニリデン含有オレフィンとの反応生成物を、熱によりさらに反応させる。この過程では、未反応オレフィン、一般に、遊離基条件下に不飽和酸反応剤と容易に反応しない、さらに干渉されているオレフィン、すなわち非-ビニリデンが加熱条件下で、すなわち約180℃〜280℃の温度で不飽和酸反応剤と反応される。これらの条件は熱処理法PIBAの製造に使用される条件と同様である。

前記したように、反応溶媒は、酸反応剤および高分子量オレフィンの両方を溶解させるものでなければならぬ。酸反応剤および高分子量オレフィンを溶解させ、これらを溶媒重合反応で密に接触させる必要がある。溶媒はまた、生成する共重合体が溶解するものでなければならぬ。

適当な溶媒は、炭素原子6〜20個を有する脂肪族和または芳香族炭化水素；炭素原子3〜5個を有するケトン類；および1分子当り1〜5個の炭素原子、好ましくは1分子当り1〜3個の炭素原子を有する脂肪

飽和脂肪族ハロゲン化炭化水素を包含する。「脂肪族」の用語は、重合条件下で液体であることを意味する。グロブ化炭化水素に於いて、ハロゲンは、好ましくは炭素原子に存在する。「ハロゲン」の用語は、F、ClおよびBrを意味する。溶媒の量は、生成する共重合体に加えて、酸反応剤および高分子量オレフィンを溶解することができる量でなければならぬ。溶媒対高分子量オレフィンの容積比は適当には1:1〜100:1、好ましくは1.5:1〜4:1である。

適当な溶媒は炭素原子3〜6個を有するケトン類および炭素原子1〜5個、好ましくは1〜3個を有する飽和脂肪族炭化水素を包含する。

適当な溶媒の例は、これらに制限されないが、

1. ケトン類、たとえばアセトン、メタエチルケトン；ジエチルケトン；およびメタリソブチルケトン；
2. 芳香族炭化水素、たとえばベンゼン；キシレン；およびトルエン；
3. 飽和ジハロゲン化炭化水素、たとえばジクロロメタン；ジブロメタン；1-ブromo-2-クロロエタン；1,1-ジブromoエタン；1,1-ジクロロエタン；1,2-ジクロロエタン；1,3-ジブromoプロパン；1,2-ジブromoプロパン；1,2-ジブromo-2-メチルプロパン；1,2-ジ

クロブプロパン；1,1-ジクロブプロパン；1,3-ジクロブプロパン；1-ブromo-2-クロブプロパン；1,2-ジクロブプロパン；1,5-ジブromoペンタン；および1,5-ジクロブペンタンを含む。

4. 上記の混合物、たとえばベンゼン-メタエチルケトン、を包含する。

前記したように、W.R. Rube は、溶媒として、共重合体とポリソブタンとの混合物を使用すると、収率が改善され、かつまた、反応能率として使用した場合に、酸反応剤を有利に溶解させることを見出している。

共重合体は、慣用の方法、たとえば相分離、溶媒蒸留、比較などにより、溶媒および未反応酸反応剤から分離する。所望により、この反応中に、分散剤および（または）補助剤を使用することができる。

単離された共重合体は次いで、ポリアミンと反応させる、重合体系スチンイミドを生成させることができる。このようなポリスチンイミドの製造および確認、ならびにそれらの他の反応剤による処理による別の分散剤組成物の生成は以下で説明する。

A(4) 好ましい共重合体

好ましい共重合体は、不飽和酸反応剤、最も好ましくは無水マレイン酸を、ポリソブテンに少くなくとも約50重量またはそれ以上がアリルビニリデン、最も

好ましくはメチルピリジンである、「反応性」ポリイソブテンと共重合させる、「ポリPIBBA」を生成することによるものである。

好ましいポリPIBBAにおいては、ポリイソブテンが、約500～約5000、さらに好ましくは約950～約2500の平均分子量を有する。好ましいポリPIBBAは、約1.1～約2.0、さらに好ましくは、約1.5～約1.0の平均重合度を有する。

B. ポリスタグシニミド

本発明のポリアミノポリスタグシニミドは、本発明の共重合体をポリアミンと反応させることにより製造される。製造することができるポリスタグシニミドはモノポリスタグシニミド（ポリアミン成分を1個のスタグシニ基と反応させた場合）；ビス-ポリスタグシニミド（ポリアミン成分を2個の共重合体分子のそれぞれからのスタグシニ基と反応させた場合）；高級スタグシニミド（ポリアミン成分を2個以上の共重合体分子のそれぞれからのスタグシニ基と反応させた場合）、あるいはその混合物を包含する。生成されるポリスタグシニミド（1個または2個以上）は共重合体分子中のスタグシニ基に対するポリアミンの換入モル比および使用される特定のポリアミンによつて変えることができる。共重合体中のスタグシニ基に対するポリアミンの換入モル比を約1.0にした場合には、主として、モノポリスタグシニミドが得られる。共重合体中のスタグシ

ニ基に対するポリアミンの換入モル比を約1：2にすると、主として、ビス-ポリスタグシニミドを生成することができる。高級ポリスタグシニミドはポリアミン中に分枝がある場合に生成することができる、この場合には、2個より多くの共重合体分子のそれぞれからのスタグシニ基と反応させることができる。

B (1) 好ましい共重合体

好ましい共重合体は、前記したように、本発明に従い製造されるポリPIBBAを包含する。

好ましいポリPIBBAは、約500～約5000、好ましくは約950～約2500の平均分子量を有し、かつまた、総ポリイソブテンのうちの少なくとも約50%がアルキルピリジン異性体よりなる、ポリイソブテンを使用して製造されるものである。好ましいアルキルピリジン異性体は、メチルピリジンおよびエチルピリジンを包含する。メチルピリジンは特に好ましい。約1.1～約1.5の平均重合度を有するポリPIBBAが好ましい。特に好ましいポリPIBBAは約1.5～約1.0の平均重合度を有し、約900～約2500の平均分子量を有するポリイソブテンを使用して製造される。

B (2) ポリアミン

ポリアミノポリスタグシニミドの製造に使用されるポリアミンは、好ましくは、2～約12個のアミン窒素原子および2～約40個の炭素原子を有するポリ

アミンである。このポリアミンを、ポリPIBBAと反応させ、本発明で使用する、ポリアミノポリスタグシニミドを生成させる。ポリアミンは、スタグシニミド基1個当たり少なくとも1個の塩基性アミンが与えられるように選択される。ヒドロカルビル オキシカルビル、ヒドロキシ ヒドロカルビル オキシカルビルまたはヒドロキシ ポリオキシアルキレン オキシカルビルを形成するための、ポリアミノポリスタグシニミドの塩基の反応は、二級または一級アミンにより効果的に進行するものと信じられる。ポリアミノポリスタグシニミドの塩基性アミン基の少なくとも1個は、一級アミンまたは二級アミンのどちらかであるべきである。従つて、スタグシニミド基が1個だけの塩基性アミンを含有する場合に、このアミンは一級アミンまたは二級アミンのどちらかでなければならぬ。ポリアミンは、好ましくは約1：1～約10：1の炭素対塩基比を有する。

ポリアミノポリスタグシニミドのポリアミン部分は、(a)水素、(b)炭素原子1～約10個を有するヒドロカルビル基、(c)炭素原子2～約10個を有するアルキル基、および(c)および(c)のモノアルキル、モノヒドロキシ、モノニトロ、モノアミノ、低級アルキルおよび低級アルコキシル誘導体、から選ばれる置換基で置換されていてもよい。「低級アルキル」または「低級アルコキシ」の用語で用いられる「低級」の用語は、炭素原子1

～約6個を有する基を意味する。ポリアミンのアミンの1つに存在する、少なくとも1個の置換基は水素であり、たとえばポリアミンの塩基性窒素原子のうちの少なくとも1個は一級または二級のアミン窒素原子である。

本発明のポリアミン成分の説明に使用されているヒドロカルビルの用語は、炭素および水素よりなる有機基を要し、脂肪族、脂環族、芳香族あるいはその組合せ、たとえばアルキル、であることができる。好ましくは、ヒドロカルビル基は、脂肪族不飽和、すなわち、エチレン状およびアセチレン状の、特にアセチレン状の不飽和を比較的、有していない。本発明の置換されているポリアミンは一般に、必ずしもそうである必要はないが、N-置換ポリアミンである。ヒドロカルビル基および置換されているヒドロカルビル基の例には、アルキル、たとえばメチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチルなど；アルゲニル、たとえばプロペニル、イソブチニル、ヘキセニル、オクチニルなど；ヒドロキシアルキル、たとえば2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル、ヒドロキシイソプロピル、4-ヒドロキシブチルなど；ケトアルキル、たとえば、2-ケトプロピル、6-ケトオクチルなど；アルコキシおよび低級アルゲニルオキシアルキル、たとえばエトキシエチル、エトキシプロピル、プロポキシエチル、プロポ

キシプロピル、2-(2-エトキシエトキシ)エチル、2-(2-(2-エトキシ-エトキシ)エトキシ)エチル、3, 6, 9, 12-テトラオキサテトラデシル、2-(2-エトキシエトキシ)ヘキシルなどが包含される。前記の置換基のアシル基は、たとえばプロピオニル、ヘキシルなどである。さらに好ましい置換基は炭素、 $C_1 \sim C_6$ 、アルキルおよび $C_2 \sim C_6$ 、ヒドロキシアルキルである。

置換されているポリアミンにおいて、置換基はこれらを受け取ることのできる原子の場所に見い出される。置換されている原子、たとえば置換されている窒素原子は一般に、幾何学的に均等ではなく、従つて、本発明での使用が見い出される置換アミンは、均等な原子および(または)均等でない原子の位置に置換基を有する、モノ置換および多置換ポリアミンの混合物であることができる。

本発明の範囲内で使用される、さらに好適なポリアミンは、ポリアルキレン ポリアミンであり、これには、アルキレン ジアミンおよび置換ポリアミン、たとえばアルキル置換ポリアルキレン ポリアミンが包含される。好ましくは、このアルキレン基は炭素原子2〜6個を有し、好ましくは窒素原子間に、炭素原子2〜3個が存在する。このような基の例には、エチレン、1, 2-プロピレン、2, 2-ジメチルプロピレン、トリメチレンなどがある。このようなポリアミン

の例には、エチレン ジアミン、ジエチレン トリアミン、ジ(トリメチレン)トリアミン、ジプロピレン トリアミン、トリエチレン テトラミン、トリプロピレン テトラミン、テトラエチレン ペンタミン、およびペンタエチレン ヘキサミンがある。これらのアミンは分枝鎖状ポリアミンおよび前記のヒドロカルビル置換ポリアミンを包含する置換ポリアミンを包含する。ポリアルキレン ポリアミン中では、アミン窒素原子2〜12個および炭素原子2〜24個を含有するものが特に好ましく、 $C_2 \sim C_6$ 、アルキレン ポリアミン、特に低級ポリアルキレン ポリアミン、たとえばエチレン ジアミン、ジプロピレン トリアミンなどは最も好ましい。

好適なポリアミンはまた、Union Carbide から入手できるポリアミンHPAのような重質ポリアミン類を包含する。

ポリアミン成分はまた、ヘテロ環状ポリアミン、ヘテロ環状置換アミンおよび置換されているヘテロ環状化合物を含有することができ、この場合に、ヘテロ環は炭素および(または)窒素を含有する5員〜6員の環の1個または2個以上を含有する。このようなヘテロ環は飽和または不飽和であることができ、前記(a)、(b)、(c)および(d)から選ばれた基により置換されていてもよい。ヘテロ環の例には、ピペラジン類、たとえば2-メチルピペラジン、N-(2-ヒドロキシエチル)

ピペラジン、1, 2-ビス-(ローピペラジニル)エタン、およびN, N'-ビス(N-ピペラジニル)ピペラジン; 2-メチルイミダゾール; 3-アミノピペリジン; 2-アミノピリジン; 2-(3-アミノエチル)-3-ピロリン; 3-アミノピロリジン、N-(3-アミノプロピル)-モルホリンなどがある。ヘテロ環化合物の中では、ピペラジン類が好ましい。

本発明の化合物の合成に使用することができる代表的なポリアミンは下記の化合物を包含する:

エチレン ジアミン、1, 2-プロピレン ジアミン、1, 3-プロピレン ジアミン、ジエチレン トリアミン、トリエチレン テトラミン、ヘキサメチレンジアミン、テトラエチレン ペンタミン、メチルアミノプロピレン ジアミン、N-(ベーターアミノエチル)ピペラジン、N, N'-ジ(ベーターアミノエチル)ピペラジン、N, N'-ジ(ベーターアミノエチル)-イミダゾリド-2, N-(ベーターアミノエチル)エタン-1, 2-ジアミン、1, 3, 6, 9-テトラアミノオクタデカン、1, 3, 6-トリアミノ-9-オキサデカン、N-(ベーターアミノエチル)ジエチルアミン、N-メチル-1, 2-プロパンジアミン、2-(2-アミノエチルアミノ)-エタノール、2-(2-(2-アミノエチルアミノ)エチルアミノ)-エタノール。

適当なポリアミンのもう一つの群に、プロピレンア

ミン類(ビスアミノプロピルエチレンジアミン)がある。プロピレンアミン類は、アグリコニトリルをエチレンジアミン、たとえば式 $H_2N(CH_2CH_2NH)_3H$ (式中、3は1〜5の整数である)を有するエチレンジアミンと反応させ、生成する中間体を次いで水素添加することにより製造される。すなわち、エチレン ジアミンとアグリコニトリルとから生成された生成物は、 $H_2N(CH_2)_3NH(CH_2)_3NH(CH_2)_3NH_2$ である。

かなりの場合には、本発明のポリスクンイミドの製造における反応剤として使用されるポリアミンは単一の化合物ではなく、数種の化合物のうちの一種が示された平均組成の主要部を占めている混合物である。たとえば、アジリジンの重合により、あるいはジクロニチレンとアンモニウムとの反応により、製造されるテトラエチレン ペンタミンは低級アミンと高級アミン(たとえば、トリエチレン テトラミン)との両方、置換されているピペラジン類およびペンタエチレン ヘキサミンを含有するが、その組成のほとんどは、テトラエチレン ペンタミンであり、極アミン組成の実験式はテトラエチレン ペンタミンの式とほとんど類似している。さらにまた、本発明において使用されるポリスクンイミドの製造において、ポリアミン中の種種の窒素原子が幾何学的に均等でない場合には、数種の置換異性体が存在でき、これらは最終生成物内に含まれる。ポリアミンの製造方法およびそれらの反応は、

次の刊行物に詳細に記載されている：

Hidgwick の「The Organic Chemistry of Nitrogen」、Clarendon Press, Oxford, 1966年；
Noller の「Chemistry of Organic Compounds」、Saunders, Philadelphia, 第2版, 1957年；および Kirk-Othmer の「Encyclopedia of Chemical Technology」、第2版、特に第2巻、99-116頁。

B(3) 一般の製造方法

ポリスタグシイミドは共重合体をポリアミンと反応させ、モノ-ポリスタグシイミド、ビス-ポリスタグシイミド、高級-ポリスタグシイミドあるいはその混合物を生成することによつて、製造される。共重合体中のスタグシイミドに対するポリアミンの投入モル比は、生成されるポリスタグシイミドの混合物を決定することができる。たとえば、モノ-ポリスタグシイミド、ビス-ポリスタグシイミドまたは高級ポリスタグシイミドよりなる生成物は、ポリアミンと共重合体中のスタグシイミドとのモル比および使用するポリアミンをコントロールすることによつて、製造することができる。すなわち、ポリアミン約1モルを共重合体中のスタグシイミドと反応させた場合には、主として、モノ-ポリスタグシイミド生成物が製造される。共重合体中のスタグシイミド2モルをポリアミン1モルと反応させた場合には、ビス-ポリスタグシイミドを製造すること

とができる。さらに多くの量の共重合体中スタグシイミドを使用した場合には、高級ポリスタグシイミドを製造することができる。この場合には、複数の共重合体分子のそれぞれからのスタグシイミドを反応させて、高級ポリスタグシイミドを生成させるのに充分なポリアミン中の塩基性アミノ基（または充分の分枝基）を使用する。ポリアミン成分による共重合体分子の交差結合によつて、約1,00,000〜約1,00,000の程度の非常に大きい分子量の組成物を製造することができる。

ポリアミンとアルケルまたはアルケル無水化合物とを反応させて、ポリアミノアルケルまたはアルケルスタグシイミドを生ずる反応は当技術で周知であり、米国特許第2,992,708号；同第3,018,291号；同第3,024,237号；同第3,100,673号；同第3,121,966号；同第3,172,892号および同第3,272,746号に記載されている。アルケルまたはアルケルスタグシイミドの製造に係る上記特許の記載を参考資料としてここに組入れる。本発明のポリスタグシイミドはこれらの特許に記載されている一般的方法に従い製造することができる。

従つて、ポリアミンと共重合体とは、所望のモル比で接触させ、所望のモノ-ポリスタグシイミド、ビス-ポリスタグシイミドまたは高級ポリスタグシイミドあるいはその混合物が得られる。この反応は、反応剤それぞれだけで、あるいは好ましくは溶媒中で行なうこと

とができる。適当な溶媒は、アルコール、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素などを包含する有機溶媒を包含する。この反応は、約80℃〜約250℃、好ましくは約120℃〜約180℃の温度で行ない、そして約2〜約24時間以内に、一般に完了する。この反応は常圧および大気圧の下に行なうことができるが、大気圧の窒素雰囲気下で行なうこともある。所望の生成物は、慣用の方法により、たとえば水洗および、通常減圧の下で、残留溶媒の全部のストリッピングにより、単離することができる。

B(4) 好ましいポリスタグシイミドの一般の製造方法

本発明の好ましいポリスタグシイミドは、本発明のポリPIBSAをポリアミンと反応させることによつて製造される。ポリPIBSA中のスタグシイミドに対するポリアミンの投入モル比は、モノポリスタグシイミド、ビス-ポリスタグシイミドまたは高級ポリスタグシイミドあるいはその混合物を生成するか、そして（または）主として生成するかによつて決まる。従つて、ポリPIBSA中のスタグシイミドに対してポリアミンを約1モルの投入モル比（CMR）を使用すると、主として、モノ-ポリスタグシイミドが生成される。しかしながら、ポリPIBSA中のスタグシイミド1モルに対して0.5モルのポリアミンのCMRを用いると、ポリアミン成分が2個のスタグシイミドと結合するように移動し、これにより、交差、結合した生成物が生成される。従つて、

ポリPIBSAとポリアミンとの反応により、「ポリスタグシイミド」の用語で表わされる生成物の混合物が生成される。この用語には、モノポリスタグシイミド、およびまた、高級ポリスタグシイミドおよびビス-ポリスタグシイミド、ならびに中間構造の組成物が含まれる。

この反応は、ポリアミンとポリPIBSAとを接触させることにより行なり。反応剤の割合に制限はないが、好記したように、CMRは所望のポリスタグシイミドが生成されるように選択することができる。反応は、ポリアミンをポリPIBSAのスタグシイミドと反応させるのに充分な温度で行なう。特に、約120℃〜約180℃の反応温度が好ましく、約140℃〜約170℃の温度は特に好ましい。

この反応は、反応剤それぞれ自体だけで行なうことができ、この場合には、ポリアミンとポリPIBSAとの両方を一緒に合せ、次いで反応温度で撹拌する。

別法として、この反応は、撹拌剤中で行なうことができる。たとえば、反応剤を脂肪族または芳香族などの溶媒中で混合し、次いで反応温度で撹拌することができる。反応の完了後に、揮発性成分を留去することができる。撹拌剤を使用する場合には、撹拌剤は反応剤および生成された生成物に対して不活性であると好ましく、一般に、効果的な撹拌を確保するのに充分の量で使用する。

窒素原子約2〜約12個および炭素原子約2〜約

40個を有するポリアミンは好適である。この反応に使用する、さらに好ましいポリアミンは下記の式により一般的に示される：

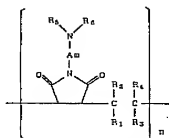


(式中、Yは炭素原子2～10個、好ましくは炭素原子2～6個を有するアルケレンであり、そしてnは約1～11、好ましくは1～6の整数である)。しかしながら、これらのアルケレン ポリアミドの製造によつては、単一種の化合物は生成されず、ジペラジンのような環状ヘテロ環化合物がアルケレン ジアミン中に、成る程度に含まれていることがある。

例1) 好ましいポリスタジニミド

例1) モノポリスタジニミド

好ましいモノポリスタジニミドは次式を有するものを包含する：



[式中、Amは、アミン窒素原子約0～約10個および炭素原子約2～約40個を有する結合基であり；n

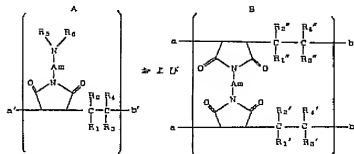
は約2～約40個を有する。さらに好ましいAm基は式-[$(2NH)_p$] $_n$ -(式中、2およびpは独立して、炭素原子約2～約6個を有するアルケレンであり、そしてpは1～6の整数である)で示される基である。2およびpがエタレンであり、そしてpが2、または4であるAm基は特に好適である。

nが約2～約20、さらに好ましくは約2～約10である化合物は好ましい。

例1.1～約20、さらに好ましくは約1.5～約10の平均重合度を有する化合物は好ましい。

例2) ビス-ポリスタジニミド

好ましいポリスタジニミドは、その少なくとも一部分がビス-ポリスタジニミド構造から部分的に構成されているものを包含する。これらの好ましいポリスタジニミドのいくつかは、下記の式から選ばれる単位よりなるランダムポリスタジニミドである：



は1またはそれ以上であり；そしてR₁、R₂、R₃およびR₄は水素、炭素原子1～6個を有する低級アルケルおよび高分子量ポリアルケルから選ばれ、R₁およびR₂は水素であり、そしてR₃およびR₄のうちの1つは低級アルケルでありそして他の1つは高分子量ポリアルケルであるか、あるいはR₃およびR₄は水素であり、そしてR₁およびR₂のうちの1つは低級アルケルであり、そして他の1つは高分子量ポリアルケルであり；そしてR₃およびR₄は独立して、水素、炭素原子1～6個を有する低級アルケルまたはフェニルであるか、あるいはR₃およびR₄は一緒になつて、環を形成している、炭素原子3～6個を有するアルケレンである)。

好適な高分子量ポリアルケレンは、少なくとも約30個の炭素原子、さらに好ましくは、少なくとも約50個の炭素原子を有するポリイソブチレンを包含する。約5000～約50000、さらに好ましくは約9000～約25000の平均分子量を有するポリイソブチレンが好適である。

好適な低級アルケレンはメチルおよびエチルを包含する。低級アルケレンがメチルである化合物は特に好ましい。

R₃およびR₄が水素またはメチルである化合物が好ましく、好適なR₃およびR₄は水素を包含する。

Am基は好ましくは、アミン窒素原子約0～約10

上記式Aおよび式Bにおいて、Amはアミン窒素原子約0～10個および炭素原子約2～40個を有する結合基であり、R₁、R₂、R₃、R₄、R₁'、R₂'、R₃'、R₄'は水素、炭素原子1～6個を有する低級アルケルおよび高分子量ポリアルケルから選ばれ、R₁およびR₂は水素であり、そしてR₃およびR₄のうちの1つは低級アルケルであり、そして他の1つはポリアルケルであり、またはR₃およびR₄は水素であり、そしてR₁およびR₂のうちの1つは低級アルケルであり、そして他の1つはポリアルケルであるか、またはR₃'およびR₄'は水素であり、そしてR₁'およびR₂'のうちの1つは低級アルケルであり、そして他の1つはポリアルケルであり；そしてR₃'およびR₄'は独立して、水素、炭素原子1～6個を有する低級アルケルまたはフェニルであるか、あるいはR₃'およびR₄'は一緒になつて、環を形成している、炭素原子3～6個を有するアルケレンであり；a、a'、bおよびb'は共有結合の

ための単位であるが、各単位のa'部位またはa'部位のうち少なくとも一つはb'部位またはb'部位に共有結合されている。

好適なポリアルキル系は、少なくとも約30個の炭素原子、さらに好ましくは、少なくとも約50個の炭素原子を有するポリインブチル系である。約500〜約5000、さらに好ましくは、約900〜約2500の平均分子量を有するポリインブチル系は特に好ましい。

好適な低級アルキル系はメチルおよびエチルを包含し、エチルは特に好ましい。

好適なAmは式E(ZNR)_pg'-1(式中、2および2'は独立して、炭素原子2〜6個を有するアルキレンであり、そしてpは0〜5の整数である)を有する基を包含する。2および2'がエチレンであり、そしてpが1、2または3であるAm基は特に好ましい。

A単位およびB単位の平均合計が約2〜約50であるランダムポリスタグシニミドは好ましい。好ましいランダムポリスタグシニミドは、約10,000〜約1,500,000の分子量を有する。

ビス-スタグシニミド構造が主として存在する化合物、すなわちA単位よりも多くのB単位を有する化合物が好ましい。このような化合物は、部分的に、約100,000〜約1,500,000の程度の高い平均分子量を有することから好ましく、この高平均分子量は、これ

らの化合物が、潤滑油組成物に使用された場合に、有利な分散剤能力を示し、かつまた有利なV.I. グレジットを示すことに関連することができる。

その重要な部分が生素-ポリスタグシニミド構造よりなるポリスタグシニミド化合物は概略もしくは棒状重合体よりなるものと信じられる(その意味の一つをFig.1に例示する)。このような重合体は規則正しい様相で交差結合されている。この規則正しい交差結合は、約10,000〜約150,000の程度の、非常に高い分子量を有する化合物の生成を可能にし、かつまた、改善された分散性およびV.I. グレジットを含むこれらの化合物の有利な物性に寄与するものと信じられる。さらにまた、共重合体分子がポリアミンにより交差結合され、上記の構造を有するポリスタグシニミドを生成することから、このような生成物は、棒状構造を形成していないポリスタグシニミドに比較して、剪断力に対してさらに安定であり、かつまた加水分解し難い。

(C) 高級(Higher)ポリスタグシニミド

高級ポリスタグシニミドは本発明の共重合体を、2個より多くのこの共重合体分子のそれぞれからのスタグシニミドと反応することができるとするよりな分枝を有するポリアミンと反応させることにより製造される。この交差結合によつて、これらの高級ポリスタグシニミドは他のポリスタグシニミドが有する分散物性に加えて、

ゲル状物性を有することができる。

D. 炭素の1個または2個以上がヒドロカルビル、オキシカルビル、ヒドロキシ、ヒドロカルビル、オキシカルビルまたはヒドロキシ、ポリ(オキシアルキレン)、オキシカルビルで置換されているポリアミノ、ポリスタグシニミドあるいはこのポリスタグシニミドの後処理

一般に供されている米国特許第4,612,132号には、ポリアミノアルケニルまたはアルカルスタグシニミドが記載されており、この化合物は、環状カーボネートとの反応により、あるいは適当なクロロホルムとの反応により生成することができる。そのポリアミノ部分の炭素の1個または2個以上がヒドロカルビル、オキシカルビルまたはヒドロキシ、ヒドロカルビル、オキシカルビル(このヒドロカルビルは炭素原子1〜約20個を有し、そしてこのヒドロキシ、ヒドロカルビルは炭素原子約2〜約20個を有する)により置換されている化合物および適当なクロロホルムとの反応により生成することができる。そのポリアミノ部分の炭素の1個または2個以上がヒドロキシ、ポリ(オキシアルケレン)、オキシカルビルにより置換されている化合物である。米国特許第4,612,132号にはまた、このような修飾ポリアミノアルケニルまたはアルカルスタグシニミドの製造方法が記載されている。

米国特許第4,612,132号にはまた、ポリアミノアルケニルまたはアルカルスタグシニミドとアルケニルまたはアルカル無水コハク酸から製造された、ヒドロキシヒドロカルビル、カルバメートの後処理が記載されている。

さらにまた、米国特許第4,612,132号には、この特許に記載の修飾スタグシニミドと有機酸または類似の有機化合物とを反応させて、ポレート化された分散剤を生成することが記載されている。従つて、この米国特許第4,612,132号の記載を参考資料としてここに記入する。

一般に供されている米国特許第4,515,546号には、別種の炭素含有分散剤を環状カーボネートと反応させることによる、改良分散剤が記載されている。従つて、この米国特許第4,612,132号の記載を参考資料としてここに記入する。

従つて、米国特許第4,612,132号および同第4,515,546号に記載の方法により、修飾ポリスタグシニミドを製造することができる。すなわち、そのポリアミノ部分の炭素の1個または2個以上が、ヒドロカルビル、オキシカルビルまたはヒドロキシ、ヒドロカルビル、オキシカルビル(このヒドロカルビルは炭素原子1〜約20個を有し、そしてこのヒドロキシ、ヒドロカルビルは炭素原子2〜約20個を有する)で置換されているポリアミノ、ポリスタグシニミドは

環状カーボネートとの反応により、環状モノまたはポリカーボネートとの反応により、あるいは適当なクロロホルムと反応により製造することができる。ヒドロキシポリ(オキシアルキレン)オキシカルボニルは、適当なクロロホルムとの反応により生成することができる。また、本発明のポリスチレンイミドから製造されたヒドロキシヒドロカルビルカルバメートは、米国特許第4,612,152号および同第4,615,546号の記載に従い、アルキルまたはアルキル無水コハク酸(あるいは、ポリPIBSAのようを本発明の共重合体で置き換えて)、後処理することができる。このようにして生成される生成物は腐蝕剤用および燃料用の効果的な分級剤および清浄剤添加物である。

本発明のポリスチレンイミドおよびポリスチレンイミドまたは、ホウ酸または類似のホウ素化合物と反応させ、本発明の範囲内の有用性を有するポリマー化分級剤を生成させることができる。ホウ酸(ホウ酸)に加えて、適当なホウ素化合物の例には、酸化ホウ素、ハロゲン化ホウ素およびホウ酸エステルが含まれる。一般に、ポリスチレンイミドまたはポリスチレンイミドに対し、約0.1当量〜1.0当量のホウ素化合物を使用することができる。

一般に供与されている米国特許第4,615,826号には、少なくとも1個の塩基性窒素を有するスチレン

物に対し、0.2〜1.0重量%、好ましくは約0.5〜0.8重量%、さらに好ましくは、約1〜約6重量%の量で存在させる。本発明の添加剤組成物ともどもに使用される腐蝕剤は、腐蝕性の粘度を有し、好ましくは内燃機関のクランクケースで使用するのに適する粘度または合成オイルであることができる。クランクケース腐蝕剤は通常、0℃で約1300 cStから210℃で990 cStで2.27 cStまでの粘度を有する。この腐蝕剤は合成または天然由来の油からなることができる。本発明において、亜材オイルとして使用される鉱油は、腐蝕剤組成物に常用されるパラフィン系、ナフテン系およびその他のオイルを包含する。合成オイルは、炭化水素合成オイルおよび合成エステル類の両方を包含する。有用な合成炭化水素オイルは、適当な粘度を有するアルファオレフィンの塩化重合体を包含する。1-デセントリマーのようなC₈〜C₁₂アルファオレフィンの水素添加された低活性ポリマーは特に有用である。同様に、ジデシルベンゼンのような、適当な粘度のアルキルベンゼンを使用することもできる。

炭化水素オイルと合成オイルとのブレンドもまた、有用である。尤くは、水素添加1-デセントリマー10〜25重量%と150 EUS(100ワ)鉱油75〜90重量%とのブレンドは優れた腐蝕剤添加物を与える。

腐蝕剤組成物はまた、本発明の範囲内に包含される。

イミドをフルオロリン酸またはそのアンモニウム塩で処理し、炭化水素可溶性のフルオロリン酸付加物を得ることが記載されている。従つて、この米国特許第4,615,826号の記載を参考資料としてここに組入れる。

米国特許第4,615,826号の記載に従うことにより、本発明のポリスチレンイミドの炭化水素可溶性フルオロリン酸付加物を製造することができる。このような付加物は、本発明のポリスチレンイミドとフルオロリン酸またはそのアンモニウム塩の反応生成物であり、このフルオロリン酸またはその塩の量が塩基性窒素原子1当量当たりで約0.1〜約1当量である生成物よりなる。

ポリPIBSAなどの好ましい共重合体を包含する本発明の共重合体は、その他の広く種々の後処理剤によって後処理することができる。米国特許第4,234,435号には、コハク酸系アルキル化剤を種々の反応剤と反応させ、腐蝕剤組成物に有用である後処理されたカルボン酸誘導体組成物を生成することが記載されており、この特許の記載を参考資料として、ここに組入れる。

D. 腐蝕剤組成物

本発明の共重合体、ポリスチレンイミドおよびポリスチレンイミドは、腐蝕剤に使用し、分級剤および清浄剤添加物として有用である。この方法で使用する場合には、本発明の添加剤は通常、組成

本発明の腐蝕剤は通常、腐蝕性粘度のオイル約90〜1.0重量%、好ましくは約90〜約50重量%および本発明の添加剤約1.0〜約1重量%、好ましくは約1.0〜約50重量%を含有する。代表的には、この腐蝕剤は、出荷および貯蔵中の取り扱いを容易にするのに充分の粘度を含有する。この腐蝕剤に適合する粘度の添加剤は、いずれの不活性腐蝕剤をも包含し、好ましくは腐蝕性粘度のオイルであり、これにより、腐蝕剤は腐蝕剤と容易に混合することができ、腐蝕剤組成物を製造することができる。粘度剤として使用することができる適当な腐蝕剤は代表的には、100ワ(38℃)で、約5〜約500 Saybolt Universal Seconds (SUS)の範囲の粘度を有するが、腐蝕性粘度を有するオイルを使用することができる。

組成物中に存在させることができるその他の添加剤は、サビ防止剤、錆防止剤、腐蝕防止剤、金属不活性剤、流動点抑制剤、酸化防止剤およびその他の種類の既知の添加剤を包含する。

本発明の添加剤は作動剤、マリンクランクケース腐蝕剤などの分級剤および清浄剤として使用することができるものと解釈される。このように用いて使用する場合には、本発明の添加剤は、他に對して約0.1〜1.0重量%の量で加える。

E. 燃料組成物

燃料に使用する場合には、所望の清浄化を得るため

に必要な、本発明の添加剤の適当な濃度は、使用される燃料のタイプ、別の清淨剤または分散剤の存在、あるいはその他の添加剤などを含む種々の因子に依存する。しかしながら、一般に、そして好ましい態様においては、添加剤中の本発明の添加剤の濃度範囲は、添加剤の1部に対し、1.0～10.0 0.0重量ppm、好ましくは3.0～5.0 0.0 ppmである。別の清淨剤が存在する場合には、さらに少量の添加剤を使用することが出来る。本発明の添加剤は、燃料燃焼物として調製することができ、この場合には、約1500～4000下の範囲で熟とうする、不活性で安定な溶剤性有機溶剤を使用する。好ましくは、脂肪族または芳香族の炭化水素溶剤、たとえばベンゼン、トルエン、キシレンまたは高沸点芳香族あるいは芳香族シンナーを使用する。炭化水素溶剤と組合せて、イソプロパノール、イソブチルカルピノール、コーブチノールなどのような、炭素原子3～8個を有する脂肪族アルコールは燃料添加剤に使用するのに適している。燃料燃焼物中の、本発明の添加剤の量は通常、少なくとも5重量%であり、一般に70重量%を超えない。好ましくは、5～50重量%、さらに好ましくは、10～25重量%である。

次例は本発明を詳細に説明するために示すものである。これらの例および説明は本発明の範囲を、いかなる点でも制限するものと解釈されるべきではない。

ポリイソブチレン-2.4ポリPIBBAの製造

温度計、オーバーヘッド攪拌機、窒素導入口および水凝縮器を備えた、1.2リットルガラスコックに、ポリイソブチレン(BP ChemicalsからのULTRAVIS-10)165.0g(0.174モル)およびジクロロエタン105.0gを加え、次いで無水マレイン酸16.4g(0.167モル)を加えた。生成する混合物を約45℃に加熱し、次いでtert-ブチルパーベンゾエート3.3g(0.017モル)を加えた。生成する混合物を加熱還流させた(83℃)。この反応混合物を、全部で30時間、攪拌しながら加熱した。この反応混合物を冷却させた。溶液を減圧で除去した。残留物を、0.1mmHgの減圧の下に150℃に加熱することによって、未反応無水マレイン酸を除去した。収量176.0gの生成物が得られた。この生成物は約5000の平均分子量を有した。交換率は約60%であった。ケン化数は73.3であった。

例3～15および比較例1C～5C

例1および例2に記載の典型的な合成方法に従って行われた。製造を例1にまとめて示す。例1には、使用された反応剤、反応温度、時間および溶媒、ならびに逐次添加剤が示されている。

例12はBP Chemicalsから得られる商品名ULTRAVIS-30を有する約1500の分子量のポリイソブチレン(これはメチルビニル炭素が炭素組成の約70%

例

例 1

ポリイソブチレン-2.4ポリPIBBAの製造

オーバーヘッド攪拌機、温度計、凝縮器および加熱マントルを備えた、1.2リットルガラスコックに、加圧の下で、BP Chemicals社から得られる商品名ULTRAVIS-10を有する、約950の分子量を有し、メチルビニル炭素が炭素組成の約70%を構成する、ポリイソブチレン5000g(5.265モル)、無水マレイン酸1547.1g(15.79モル)およびジクロロホルム250.0gを加えた。この混合物を加熱還流させ、ここに2,2'-アゾビス(2-メチル-プロピオニトリル)("AIBN")67.21g(0.41モル)を加えた。この混合物を2時間還流させ、この時点で、AIBN67.21gをさらに加えた。これを、さらに2時間還流させ、次にAIBNの三個目の添加(66.58g)を行なった。全部で201g(1.2モル)のAIBNを添加した。この反応混合物を全体で20時間還流させ、次いで冷却させた。2相が形成された。ほとんどのジクロロホルムと未反応無水マレイン酸とを含有する下の相は棄れた。主として、生成物および未反応ポリイソブチレンを含有する上の相を分離した。溶液および無水マレイン酸を減圧で除去した。40.4のケン化数を有する収量43.60gの生成物が得られた。

例 2

を構成するものである)を使用して行なわれた。

比較例1C～5Cは、Exxon Chemicalから得られる商品名Parapol 950を有し、AECs触媒を用いて製造された、分子量約950のポリイソブチレンを使用して行なわれた。

表 1 (つづき)

生成物の 序号	ポリブテン (g)	無水マレ イン酸 (g)	溶 媒 (ml)	開始剤 (g)	温度 °C	時間 (時間)
2	Ultravis-10 (165.09)	16.4	ジクロロエタン (105)	TBPP (5.3)	85	50
3	Ultravis-10 (384.6)	119	トルエン (250)	AIBN (15.5)	110	6
4	Ultravis-10 (330)	32.3	クロロベンゼン (210)	DTBP (5.8)	138	30
5	Ultravis-10 (5000)	1547	ジクロロエタン (2500)	AIBN (200)	85	13
6	Ultravis-10 (384.6)	119	クロロホルム (250)	AIBN (15.5)	74	24
7	Ultravis-10 (384.6)	119	塩化メチレン (250)	AIBN (15.5)	40	94
8	Ultravis-10 (350)	32.3	トルエン (210)	DTBP (5.8)	110	30
9	Ultravis-10 (350)	32.3	キシレン (210)	DTBP (5.8)	144	39
10	Ultravis-10 (350)	32.3	キシレン (210)	DTBP (5.8)	114	4
11	Ultravis-10 (350)	32.3	トルエン (210)	DTBP (5.8)	110	4
12	Ultravis-20 (217.1)	16.4	ジクロロエタン (105)	TBPP (5.3)	85- 184	26
13	Ultravis-10 (3550)	328.3	クロロベンゼン (1600)	DTBP (42.6)	138	28

生成物の 序号	ポリブテン (g)	無水マレ イン酸 (g)	溶 媒 (ml)	開始剤 (g)	温度 °C	時間 (時間)
14	Ultravis-10 (5000)	515.8	クロロホルム (3000)	TBPP (102.8)	72	54
15	Ultravis-10 (10,000)	1031	クロロホルム (6000)	TBPP (205.6)	72 thru 140	48 2
16	Parapol 950 (384.6)	119	トルエン (250)	AIBN (15.5)	110	6
17	Parapol 950 (76.4)	23.8	ジクロロエタン (50)	AIBN (2.33)	85	4
18	Parapol 950 (530)	32.3	トルエン (210)	DTBP (5.8)	110	30
19	Parapol 950 (350)	32.3	キシレン (210)	DTBP (5.8)	114	30
20	Parapol 950 (530)	32.3	クロロベンゼン (210)	DTBP (5.8)	138	50

* AIBN = 2, 2'-アゾビス(2-メチル-プロピオニトリル);

DTBP = tert-ブチルパーオキシド; TBPP = tert-ブ

チルパーオキシベンゾエート

** 分子量 13000

例 16

500mg三ツ頸フラスコに、ポリPIBSA約38重量多および未反応ポリブテン(このポリブテンのうち約68重量多はメチルビニルジエン異性体よりなる)よりなるポリPIBSAポリブテン混合物(これは例5の方法に従い製造される)100gを投入した。次いで、この混合物に、無水マレイン酸8gおよびtert-ブチルパーオキシド1.7gを加えた。この混合物を、5時間150°Cに加熱攪拌した。混合物を冷却させた後に、ヘキサン150mgを加え、未反応無水マレイン酸を沈降させ、この沈降を次いで濾別した。ヘキサンを3.6ml(g)の下に90°Cでストリップングにより除去した。生成物は0.08重量多の無水マレイン酸含有量を有した。

例 17A

22g三ツ頸フラスコに、ポリブテン(BP Ultravis 10)37.52gおよびポリPIBSA約57重量多および未反応ポリブテン約43重量多よりなるポリPIBSAポリブテン混合物2800g(これは例15に従い製造される)を投入した。この混合物を91°Cに加熱し、次いで無水マレイン酸14gおよびtert-ブチルパーオキシド(DTBP)2.7gを加えた。僅かな発熱が見られ、温度は147°Cに上昇した。この混合物を1時間、140°Cに加熱攪拌した。翌朝一夜にわたって放置した後、この混合物を

140°Cに加熱し、次いで無水マレイン酸37.8gおよびDTBP5.67gを加えた。この混合物を140°Cで6.5時間加熱した。この混合物を室温まで、一夜の間に、冷却させた。混合物を80°Cに加熱し、次いで28インチHg(vac)の減圧を加えた。温度は200°Cに高めた。この混合物を200°Cおよび28インチHg(vac)で2時間、ストリップング処理し、未反応無水マレイン酸を除去した。

例 17B

22g、三ツ頸フラスコに、ポリブテン(BP Ultravis 10)80.40gおよび例17Aに従い製造されたポリPIBSAポリブテン混合物6000gを投入した。この混合物を109°Cに加熱し、次いで無水マレイン酸84.0gおよびDTBP12.6gを加えた。生成する混合物を、5.25時間、140°Cで攪拌加熱した。この混合物を室温まで冷却させた。混合物を次いで、攪拌しながら、126°Cまで加熱し、次いで無水マレイン酸15.3gおよびDTBP2.5gを追加加熱した。この混合物を3.5時間、140°Cで攪拌加熱し、次いで無水マレイン酸15.3gおよびDTBP11.8gを追加加熱した。この混合物を、さらに3.67時間、140°Cで攪拌加熱した。混合物を次いで室温まで冷却させた。この混合物を1時間、186°Cで攪拌し、加熱し、この間、減圧を適用し、未反応無水マレイン酸を生成物から除去した。生成物は8.58mg KOH/g

のケン化数を有した。

例 18

高重合度を有するポリ PISBA TETA ポリスチンイミドの製造

ディーン スターク トラップ、オーバーヘッド攪拌機およびディーン スターク トラップを備えた、12ℓフラスコに、窒素雰囲気の下に、例1に従い製造されたポリ PISBA 434.0g (これは、ケン化数40.4mol KOH/g、分子重約9000を有する)を入れた。生成する混合物を攪拌しながら、150℃に加熱し、次いでトリエチレンタライミン (TETA) 165.7g (1.12モル)を加えた。この反応混合物を160℃〜215℃で、一夜にわたって攪拌し、水24mlを採取した(ディーン スターク トラップによる)。この反応混合物を冷却させた。

下記の特性を有する、約58,000の分子量のポリスチンイミド436.0gが得られた: 1.45 dN、TAN 1.01、TBN 26.9、100℃における粘度2649 cSt。

分子量は、溶剤として10%プロピルアミン/90%THFを使用する、一連に連続した1-1000Åおよび1-500Åのウルトラストラゲル(ultrastatragel)カラムを使用し、既知(分子量)のポリステレン標準による保留時間と比較して、測定した。

例 19

に、180℃で2時間、加熱した。この反応混合物を冷却させた。下記の特性を有する、約35,000の分子量のポリスチンイミドである生成物458.9gが得られた: dN 1.14、TAN 25.5、TBN 20.1、100℃における粘度1817 cSt。

例 21

低重合度を有するポリ PISBA TETA ポリスチンイミドの製造

加熱マントル、オーバーヘッド攪拌機およびディーン スターク トラップを備えた、5ℓフラスコに、例17に従い製造されたポリ PISBA 1,000g (これは85.8のケン化数、約2500の分子量を有する)およびChevron 100N 80%ポリオレフィン99.9gを加えた。この混合物を60℃に加熱し、次いでTETA 75.7gを加えた。この混合物を160℃に加熱し、この温度で4時間、保持した。全部で7.0ℓの水がディーン スターク トラップから分離された。この反応混合物を冷却して、減圧の下に、160℃で2時間保持した。反応混合物を冷却させた。dN = 1.55を有する生成物201.82gが得られた。

例 22

低重合度を有するポリ PISBA HPA ポリスチンイミドの製造

加熱マントル、オーバーヘッド攪拌機およびディーン スターク トラップを備えた、5ℓフラスコに、

高重合度を有するポリ PISBA TETA ポリスチンイミドの製造

加熱マントル、オーバーヘッド攪拌機およびディーン スターク トラップを備えた、1ℓ三ツ頸フラスコ中に、例5の方法により製造されたポリ PISBA 213.4gを入れた。この系を攪拌しながら、90℃に加熱し、次いでテトラエチレン ベンチミン (TEPA) 18.98g (0.1003g)を加えた。生成する混合物を窒素浄化の下に、176℃に加熱した。少量の水(約0.5ml)が除去された。3.5時間後に、この混合物を減圧の下におき、減圧で0.5時間加熱し、次いで加熱をやめた。生成物、ポリ PISBA TEPA ポリスチンイミド222.69gが得られた。

例 20

高重合度を有するポリ PISBA TETA ポリスチンイミドの製造

オーバーヘッド攪拌機、加熱マントルおよびディーン スターク トラップを備えた12ℓフラスコに、窒素浄化の下に、例5により製造されたポリ PISBA 455.9g (ケン化数36.3、分子重約6000)を入れた。この系を攪拌しながら、125℃に加熱し、次いでトリエチレンタライミン (TETA) 131.6gを加えた。この反応混合物を5時間、165℃に加熱した。全部で21.5ℓの水がディーン スターク トラップに採取された。この混合物を冷却して、減圧の下

(窒素浄化の下に)、例17に従い製造されたポリ PISBA 1000g (これは、85.8のケン化数および2500の分子量を有する)およびChevron 100N 80%ポリオレフィン99.9gを加えた。この混合物を60℃に加熱し、ここへ、Union Carbide Corporationから得られる重質ポリオレフィン「HPA」46X 142.45gを加えた。混合物は非常に粘り状になった。この反応混合物を、165℃に加熱し、この温度で4時間保持した。この混合物は粘度が小さくなった。次いで、この反応混合物を減圧の下に、2時間、165℃に加熱した。この混合物を冷却させた。dN = 2.25を有する上記生成物が得られた。

例 A

ケン化数の測定

ケン化数はASTM法D94-80により測定した。

例2〜15および例10〜50の生成物について得られた結果を表1に示す。

例 B

未反応ポリイソブチレンパーセントおよび生成物パーセントの測定

未反応ポリイソブチレンのパーセントおよび生成物のパーセントは下記の方法に従い測定した。

生成物の試料5.0gをヘキサンに溶解し、シリカゲル80.0g (Davisil 62、孔サイズ140Åのシリカゲル)のカラムに入れ、ヘキサン600mlで溶出し

た。未反応ポリブタレンのパーセントはヘキサン層析を減圧で除去し（層出液から）、残留物の重量を測定することにより決定した。カラムからシリカゲルを取り出し、1 ml ビーカー内のジオキサン 250 ml 中に溶解した。この混合物を加熱槽とろせ、次いで再過した。この処理を5回以上、繰返した。ジオキサン層析を繰り返し、次いで減圧でストリップビング処理し、残留物の重量を測定することにより、生成物パーセントを決定した。

例 2〜15 および例 10〜50 の生成物について得られた結果を表 1 にまとめて示す。

例 C

ポリ PIBSA 生成物の分子量および重合度の測定

生成物の分子量は次の方法に従い測定した：

生成物のテトラヒドロフラン中の 5 重量部を一度に溶解した。2 ml の 500 mg ゲル透過カラム（ワルトラスチロゲル）上に注ぎ入れた。使用層析はテトラヒドロフラン中の 1〜3 重量部メタノールであった。カラムはテトラヒドロフラン中の 1〜3 重量部メタノール層析で洗出した。分子量は、生成物の保留時間をポリブタレン標準の保留時間と比較することによって決定した。

重合度は、分子量を 1,050 のこの数値は 1 個のステーション番号より 1 個の、平均分子量 952 を有するポリブタレンを有するモノマーの平均分子量計算

ポリブタレン（結晶性の約 70% がメタルビニリデン配位を有する）から熱処理法により製造された PIBSA（「熱処理法 PIBSA」）および例 Exxon Parapol ポリブタレンの両方ともに、1793 cm^{-1} に酸無水物の伸縮振動を示した。Exxon Parapol ポリブタレンから塩素化法により製造された PIBSA（「塩素化法 PIBSA」）は 1785 cm^{-1} に、酸無水物の伸縮振動を有した。これに対し、本発明の共重合体（例 3〜12 に従い製造されたもの）は、1777〜1783 cm^{-1} の範囲に、酸無水物の伸縮振動を示した。Exxon Parapol ポリブタレン（これは少なくとも約 20% のアルキルゲン基性を含有していない）を遊離基条件下に反応させることにより製造された、比較例 10〜50 では、通常の PIBSA 物質に係る 1785〜1790 cm^{-1} の範囲に酸無水物の伸縮振動を示した。これらの差違は、本発明の共重合体中に 1 対 1 で交互に存在する、2,3-ジ置換によるものと信じられる。

例 F

ポリスチレンイミドのフーリエ変換赤外線スペクトル

本発明のポリ PIBSA 共重合体のいくつかおよびいくつかの比較化合物のフーリエ変換赤外線（FTIR）スペクトルを Nicolet MX-1 FTIR に記録した。スペクトルを測定する試料は、Chevron 100 N R 鉱油に 5 重量部の濃度で溶解することによって調製した。各

試料で 2 回測定することによって計算した。

例 2〜15 および例 10〜50 の生成物について得られた結果を表 1 にまとめて示す。

例 D

「PIBSA」数の計算

PIBSA 数は、ケン化数を生成物パーセントで割算することによって計算した。これによって、100% 活性ベースに対するポリ PIBSA のケン化数である「PIBSA 数」が得られる。この数値を表 1 にまとめて示す。

例 2〜15 および例 10 および例 50 の生成物に係り計算された PIBSA 数を表 1 にまとめて示す。

ポリ PIBSA はスチレン系とポリブタレン系とが交互に存在する共重合体よりなるものであると信じられる。

例 E

ポリ PIBSA のフーリエ変換赤外線スペクトル

本発明のいくつかのポリ PIBSA 共重合体およびいくつかの比較化合物のフーリエ変換赤外線（Fourier Transform Infrared = FTIR）スペクトル（これは 2 cm^{-1} の解析力と有する）を Nicolet MX-1 FTIR に記録した。スペクトル測定用の試料は、Chevron 100 N R 鉱油中に 5 重量部の濃度で溶解することによって調製した。各試料に係る酸無水物の伸縮の FTIR 振動を測定し、表 1 に示す。

表 1 から見ることができるよう、例 HP Ultraviv

試料に係る酸無水物の伸縮に関する FTIR 振動を測定し、表 1 に記録する。

表 1 から見ることができるよう、例 BP Ultraviv ポリブタレン（結晶性の約 70% がメタルビニリデン配位を有する）から、熱処理法によって製造された PIBSA（「熱処理法 PIBSA」）および例 Exxon Parapol ポリブタレンは両方ともに、1793 cm^{-1} に酸無水物の伸縮振動を示した。Exxon Parapol ポリブタレンから塩素化法により製造された PIBSA（「塩素化法 PIBSA」）は 1785 cm^{-1} に酸無水物の伸縮振動を有していた。これに対して、（例 3〜12 に従い製造された）ポリ PIBSA を含有する、本発明の共重合体は 1777〜1783 cm^{-1} の範囲に酸無水物の伸縮振動を示した。Exxon Parapol ポリブタレン（これは、少なくとも約 20% のアルキルビニリゲン基性を含有していない）を遊離基条件下に反応させることにより製造された比較例 10〜50 の生成物は、通常の PIBSA 物質の範囲である、1785〜1790 cm^{-1} の範囲に酸無水物の伸縮振動を示した。これらの差違は、本発明の共重合体中に 1 対 1 で交互に存在する 2,3-ジ置換によるものと信じられる。

例 F

ポリスチレンイミドのフーリエ変換赤外線スペクトル

本発明のポリスチレンイミドのいくつか、および比

特表平3-502698 (21)

たいいくつかの比較化合物のフーリエ変換赤外線 (FTIR) スペクトルを記録した。試料は例 5 に記載のとおりに調製し、各試料のスチンシイミドストレッツナに係る FTIR 振動を表 V に示す。

表 V から見ることができるとおりに、触媒法 PIBSA から製造されたモノスチンシイミドおよび触媒法 PIBSA から製造されたビス-スチンシイミド、BS-2b は 1705.1 cm^{-2} および 1707.0 cm^{-2} にスチンシイミドの伸縮をそれぞれ示した。塩素化法 PIBSA から製造されたモノスチンシイミド、MB-C2、塩素化法 PIBSA から製造されたポリスチンシイミド、PS-C2 および塩素化法 PIBSA から製造された市販のスチンシイミドは、それぞれ、 1706.2 cm^{-2} 、 1705.1 cm^{-2} および 1705.1 cm^{-2} にスチンシイミドの伸縮を示した。

これに対して、本発明のポリスチンシイミドは約 1697 cm^{-2} ー約 1703 cm^{-2} にスチンシイミドの伸縮を示した。このスチンシイミドの伸縮に係る特徴的振動は、本発明のポリ PIBSA 共重合体によつて示される特徴的な酸無水物伸縮と同様に、ポリスチンシイミド製造中の 2 位置および 3 位置における置換によるものと信じられる。

例 6

逆次 V B 試験 - スラッジ

例 1 に従い製造された、本発明のポリスチンシ

ミドを含有する、配合オイルを逆次 V B エンジン試験法 (Sequence VB Test Procedure, Seventh Draft, 1988 年 5 月 19 日) に従い試験し、スラッジを評価した。この試験組成を 2 種の工実用対照オイルと比較した: 対照 A: 低パフォーマンスオイルおよび対照 B: 良好パフォーマンスオイル。9 またはそれ以上のスラッジ値 (sludge rating) は有利であり、一般に合格であると考えられる。結果を表 VI にまとめて示す。

表 II						
生成物の 例番号	生成物 の重量 %	ケン化価 の EOB g 試料	未反応の ポリブテン %	生成物 の重量 %	生成物 の分子 量	平均 重合度
2	176	75.3	40	60	5,000	4.8
3	370	N/A	59	39	1,700	1.6
4	355	78.9	56	58	1,350	1.3
5	4,589+	56.3	64	36	6,600	6.3
6	374+	45.4	62	37	9,100	8.7
7	365+	43.3	57	43	11,000	10.5
8	357	78.3	56	60	1,400	1.3
9	364	78.4	40	53	1,200	1.1
10	361	79.8	39	58	1,300	1.2
11	341	55.8	65	32	1,900	1.8
12	232	59.6	55	65	8,000	5.7
13	3,405	80.3	55	57	1,350	1.3
14	5,465	N/A	53	65	3,300	3.1
15	10,462	N/A	55	63	12,000	11.4
1c	352	24.3	87	11	900	0.9
2c	60+	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
3c	351	87.3	52	54	900	0.9
4c	357	80.9	57	54	950	0.9
5c	356	N/A	56	32	950	0.9

N/A = 測定されない

+ 生成された 2 相 = 上方の相からだけ。

表 III		
生成物の 例番号	100 % 活性物質 の PIBSA 成分	平均 分子量
2	122	5,000
3	N/A	1,700
4	136	1,350
5	101	6,600
6	123	9,100
7	101	11,000
8	131	1,400
9	148	1,200
10	138	1,300
11	112	1,900
12	61	8,000
13	141	1,350
14	N/A	3,300
15	N/A	12,000
1c	219	900
2c	N/A	N/A
3c	287	900
4c	266	950
5c	295	950

N/A = 測定されない

* 使用した場合に、安定性試験開始時の高濃度を含む。

表 II

ポリ PIBA の FTIR スペクトル

試料生成物の 別番号	分子量	FTIR 振動 (cm^{-1})
2	5,000	1779.7
3	1,700	1781.2
4	1,350	1782.8
5	6,600	1778.1
6	9,100	1777.3
7	11,000	1775.8
8	1,400	1781.2
9	1,200	1782.8
10	1,300	1782.6
11	1,900	1780.5
12	8,000	1778.1
13	1,350	N/A
1C	900	1789.8
2C	N/A	1789.1
3C	900	1785.2
4C	950	1787.5
5C	950	1785.9

熱処理法 PIBA (BP ポリソブテン) 1795.0

熱処理法 PIBA (Exxon ポリソブテン) 1795.0

塩素化法 PIBA (Exxon ポリソブテン) 1785.

塩素化法 PIBA (市販製品) 1785.

a N/A - 測定されない

表 III

逐次 VE エンジン 試験結果 - スラッジ

試料 0.1	ロッカー コバー スラッジ (Locker Cover)	平均エンジン スラッジ
対照 A	1.2	3.8
対照 A	1.6	3.3
対照 B	8.6	8.9
対照 B	9.2	9.2
例 1 B の生成物 3 g を含むオイル	9.2	9.3
例 1 B の生成物 6 g を含むオイル	9.0	9.2

例 2 3

高重合度を有する、エチレンカーボネート処理したビス
TEPA ポリスタグシニドの製造

オーバーヘッド排気機、凝縮器および燃料導入管を
備えた、2 個 3 個 フラスコに、高重合度および分子
量 950 のポリブテン末端を有する、例 3 B に従い製
造されたポリ PIBA 677.0 g (EPA 数 6.44、
0.389 モル) を入れた。ここに、Chevron 100 N
燃料油オイル 267.7 g を加えた。これを次いで、空
気雰囲気の下に、攪拌しながら、120°C に加熱し、次

表 V

ポリスタグシニドの FTIR スペクトル

試料生成物の 別番号	FTIR 振動 (cm^{-1})
18	1697.5
19	N/A
20	1699.2
21	1700.4
22	1699.4

MS-Tb (モノ-スタグシニド-熱処理法 PIBA) 1705.1

BS-Tb (ビス-スタグシニド-塩素化法 PIBA) 1707.0

MS-CL (モノ-スタグシニド-塩素化法 PIBA) 1706.2

PB-CL (ポリスタグシニド-塩素化法 PIBA) 1705.1

CB-CL (市販スタグシニド-塩素化 PIBA) 1705.1

N/A - 測定されない

いで TEPA 36.7 g (0.194 モル) を迅速に加えた。
これを 160°C で 4 時間攪拌した。全部で 5.8 cc の水
が生成された。これにより、高重合度を有するビス
TEPA ポリスタグシニドが生成された。次いで、温
度を 80°C に下げ、エチレンカーボネート 102.43
g (1.16 モル) を加えた。この量は、エチレンカー
ボネート 2 モルをビス TEPA ポリスタグシニド中の
各塩基性基と反応させるのに必要である。温度を
160°C に 4 時間、高めた。全部で 1004.51 g の
生成物が生成された。この生成物は次の性質を有した:
酸価 = 0.08 meq KOH/g; 塩基 N = 1.23 g; アルカリ
度値 = 14.1 meq KOH/g; および 100°C における
粘度 = 90 cP 1.2 cSt。

例 2 4

低重合度を有するニチレンカーボネート処理したビス
TEPA ポリスタグシニドの製造

オーバーヘッド排気機、凝縮器および燃料導入管を
備えた 2 個 3 個 フラスコに、低重合度および分子量
950 のポリブテン末端を有する、例 17 B に従い製
造されたポリ PIBA 497.0 g (塩素化数 5.8、
0.38 モル) を加えた。ここに、Chevron 100 N 稀
釈剤オイル 447.7 g を加えた。これを次いで、燃料雰
囲気の下に攪拌しながら、120°C に加熱し、次いで
TEPA 35.9 g (0.19 モル) を迅速に加えた。これ
を、160°C で 4 時間攪拌した。全部で 5.9 cc の水が

生成された。これにより、低重合度を有するビスPIBBAポリスタジニミドが生成される。次いで、温度を80°Cに下げ、エチレンカーボネート10.032g(1.14モル)を加えた。この量は、エチレンカーボネート2モルをビスTEPAポリスタジニミド中の各塩基性塩素と反応させるのに必要である。温度を160°Cに4時間、高めた。全部で1030.0gの生成物が生成された。この生成物は次の性質を有した：アルカリ度値=14.0 mg KOH/g 。

例 2 5

高重合度を有する、ポレート化したビスHPAポリスタジニミドの製造

オーバーヘッド攪拌機、凝縮器および窒素導入管を備えた、2.5リットルガラスコに、高重合度および分子重9500のポリブテン末端を有する、例35と同様の方法で製造されたポリPIBBA(タン化数49.0、0.58モル)を入れた。ここに、Chevron 100N樹液剤オイル12.1gを加えた。これを次いで、窒素雰囲気の下に、攪拌しながら140°Cに加熱し、次いでHPA 52.3g(0.19モル)を迅速に加えた。これを170°Cで4時間攪拌した。全部で7.5ccの水が生成された。これにより、高重合度を有するビスHPAポリスタジニミドが生成された。次いで、温度を65°Cに下げ、水5ccおよびホウ酸2.709g(0.44モル)を加えた。これを、2時間加熱還流させ、次いで水を留去し

た。温度、時間および溶媒、および遊離開始剤、ならびに生成物の重量およびタン化価を示すものである。

特表平3-502698 (23)

た。温度を次いで、171°Cに2.5時間、高めた。次いで、生成物を傾斜により採取した。この生成物は次の性質を有した：酸価=2.30 mg KOH/g ； η_{sp}/c =1.68 dl/g ； η_{inh} =0.53；および100°Cにおける粘度=0.14 cSt 。このポレート化生成物は改善された耐久性を有するものと見做される。

例 2 6

低重合度のポレート化ビスTEPAポリスタジニミドの製造

オーバーヘッド攪拌機、凝縮器および窒素導入管を備えた2.5リットルガラスコに、例46からのポリスタジニミド50.0gを入れた。これを次いで、窒素雰囲気の下に、攪拌しながら50°Cに加熱し、次いで水50ccおよびホウ酸2.82g(0.45モル)を加えた。これを次いで、2時間、加熱還流させた(102°C)。次いで、水を留去し、温度を1.5時間、165°Cに高めた。全部で517.0gの生成物が生成された。この生成物は次の性質を有した： η_{sp}/c =1.24 dl/g ；100°Cにおける粘度=3.125 cSt ；酸価=2.43および η_{inh} =1.01 dl/g 。このポレート化生成物は改善された耐久性を有するものと見做される。

例 2 7 ~ 5 6

例1および例2に概述されている、基本的合成方法を使用し、追加のポリPIBBA製造を行なった結果が表1に包含されている。表1は使用された、反応剤、反

生成物の 例番号	ポリブテン (g)	ビス マレイン酸 (g)	遊 離 剤 (g)	開始剤 (g)	温度 (°C)	時 間 (分)	生成物 重量 (g)	タン化数 η_{sp}/c (dl/g)	酸価 mg KOH/g
27	Ultavac-10 (1530)	52.34 (210)		TEPA (1.2)	158	50	345	51	
28	Ultavac-10 (1550)	52.34 (210)		TEPA (0.6)	158	50	351	38	
29	Ultavac-30 (1271)	164 (1050)		TEPA (33)	83	23	2265	55	
30	Ultavac-30 (1417)	328 (1400)		TEPA (42.6)	142	20	4429	67	
31	Ultavac-50 (4942)	528 (2000)		TEPA (66)	83	22	4635	47	
32	Ultavac-10 (15000)	515.8 (3000)		TEPA (17.4)	90	42	5505	46	
33	Ultavac-10 (15000)	515.8 (3000)		TEPA (17.4)	91	92	5339	64.4	

TEPA = トリアブチルマレイン酸エーテル
DMP = ジメチルマレイン酸エーテル

例 37 ~ 48

装置は、例 18 ~ 22 に概説されている基本的合成方法を使用して行なわれた。追加のポリスチレンイミド製造からの結果を含んでゐる。装置は、使用されたポリPIBBA、添加された増粘剤、カチオンの量、使用されたポリアミン、計算された投入モル比 (CMR)、最終生成物の重量：生成された水およびモルを示すものである。

表 37 (つづき)

例	使用 ポリPIBBA (g)	増粘剤 ポリアミン (g)	CMR	生成物の 重量 (g)	多 N	生成した H ₂ O ml	生成物 の 例番号	水 の ポリアミン (g)	生成物 の重量 (g)	装置 (4)	開始剤 (g)	温度 ℃	時間 時間	生成物 の重量 (g)	タン化係 % KOH/g 原料
37	例 17 B (500)	443.9 (93.4)	0.09 (18.5)	1025.7	2.94	6.2	34	Ultravix-30 (5000)	376.9 (5000)	DTBP (5000)	DTBP (5000)	91	92	5350	54
38	例 17 B (1000)	1019 (55.6)	0.5 (18.5)	2122.6	0.99	9.1	35	Ultravix-10 (2000)	205.68 (2000)	DTBP (1200)	DTBP (1200)	91	29	2100	51
39	例 15 (1200)	696 (1200)	0.89 (18.5)	2060	1.79	15.0	36	Ultravix-50 (4000)	453 (4000)	DTBP (15000)	DTBP (15000)	91	24	6272	50
40	例 31 (1749)	72 (1749)	0.5 (18.5)	1945.2	0.98	12	DTBP	DTBP	DTBP	DTBP	DTBP	DTBP	DTBP	DTBP	DTBP
41	例 17 B (176.8)	1081 (176.8)	0.5 (18.5)	3740	0.92	13	DTBP	DTBP	DTBP	DTBP	DTBP	DTBP	DTBP	DTBP	DTBP
42	例 17 B (123.0)	690 (123.0)	0.89 (18.5)	2200	1.8	16.5	DTBP	DTBP	DTBP	DTBP	DTBP	DTBP	DTBP	DTBP	DTBP
43	例 31 (1273)	1677 (1273)	0.5 (18.5)	3000	1.13	14	DTBP	DTBP	DTBP	DTBP	DTBP	DTBP	DTBP	DTBP	DTBP
44	例 31 (1403.4)	500 (1403.4)	0.5 (18.5)	1945	2.14	13	DTBP	DTBP	DTBP	DTBP	DTBP	DTBP	DTBP	DTBP	DTBP
45	例 31 (500)	109 (500)	0.5 (18.5)	406.3	1.50	3.6	DTBP	DTBP	DTBP	DTBP	DTBP	DTBP	DTBP	DTBP	DTBP

表 38 (つづき)

例	使用 ポリPIBBA (g)	増粘剤 ポリアミン (g)	CMR	生成物の 重量 (g)	多 N	生成した H ₂ O ml
46	例 17 B (2500)	2248 (2500)	0.5 (18.5)	4879.2	1.4	31
47	例 35 (458)	26.7 (458)	0.5 (18.5)	501.79	1.2	3.6
48	例 17 B (261.02)	209.11 (261.02)	0.87% (18.5)	497.34	2.2	2.6

* この例では、増粘剤を指定にするために、増粘剤オイル (extra diluent oil) (3.6 多) をポリPIBBAに添加した。

特この例では、増粘剤を指定にするために、増粘剤オイル (18.4 多) をポリPIBBAに添加した。

ビトンシール膨張試験

自動車エンジンのガスケット材料として、現在使用されているビトン (Viton) のようなフルオロエラストマーに対して有害であるものとして、いくつかの腐蝕性添加物が確認されている。ヨーロッパのエンジン製造業者は現在、彼等のエンジンオイル仕様書に、フルオロエラストマーシール試験をのせている。このような試験の一つに、Volkswagen VW 5554 (1987年9月) シール膨張試験 (Seal Swell Test) がある。この方法は Amoco Petroleum Additives Company の Dr. S. W. Harris および J. C. Dowsey による「Engine and Bench Aging Effects on the Compatibility of Fluoroelastomers with Engine Oils」と題する論文において、Third Symposium of the European Coordination Council (CEC)、1989年に記載されている。

この VW 5554 (1987年9月) シール膨張試験はダンベル形状に切斷された、Parker Prudua Company からのビトンの試料に対し、スチンイミド分岐剤、オーバーベース (overbased) 清浄剤、酸化防止剤および粘度指数改良剤を含有する、配合潤滑試験油を使用し、150°Cの浴温中で96時間の浸漬時間で行なつた。浸漬方法は Rubber Property - Effects of Liquids 用の ASTM D 471-79 標準試験法と同

1 引張強度変化%

2 浸漬時の伸張変化%

3 タンク、120多伸張における有または無

例50

この例は、本発明の共重合体を生成した後、ホスホリブテンを無水マレイン酸と反応させることができ、無熱処理 PIDBA を生成することを示すものである。

86のケン化例を有し、例17と同様の方法で製造されたポリPIDBAを反応器に投入し、204°Cに加熱した。ホスホリブテンを含有しないポリブテンに対してモル当量の無水マレイン酸 (45.3g) を加え、混合物を232°Cに加熱し、この温度で4時間保持した。温度を210°Cに下げ、圧力を28インチHgに減少させた。この減じられた圧力および温度を1時間維持した。次いで、混合物を濾過した。この生成物は86のケン化例を有した。

特表平3-502698 (25)

様にした。市販のスチンイミド分岐剤を本発明の例47および例48のポリスチンイミドと比較した。ビトン試料は次いで、Rubber Properties in Tension 用の ASTM D 412-87 標準試験法と同様の方法を使用し、これらの強力物性に係り詳細した。測定された物性は、120多伸張におけるタックヤング、引張強度における変化および浸漬時点の伸張の変化であり、これらは VW 5554 シール膨張試験における条件である。この結果を表Nに示す。

表N中のデータは、例47のポリスチンイミドが0.07%の塩素レベルで、ビトンシール膨張試験に合格したのに対し、市販のビス-スチンイミドは不合格であったことを証明している。例48のポリスチンイミドは、0.13%の塩素レベルでビトン試験に合格しなかったが、この試験で、0.12%の塩素レベルの市販モノスチンイミドよりも良好であった。

表 N
ビトンシール膨張試験

試料	Tes	BI*	Dr*	SN
市販モノスチンイミド	-54	-43	有	0.12
例48のポリスチンイミド	-49	-59	有	0.13
市販のビス-スチンイミド	-29	-23	無	0.07
例48のポリスチンイミド	-15	-17	無	0.07
合格限界	±20	±25	無	

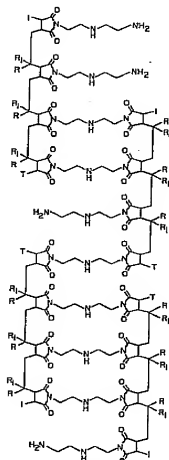


FIG. 1.

平成 2 年 7 月 12 日

1. 事件の表示

PCT / US89 / 04270

2. 発明の名称

ポリアルキレン基とスクシン基とを交互に有する新規なポリマー系分散剤

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 シェブロン リサーチ アンド
テクノロジー カンパニー


4. 代理人

居 所 〒100 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号

新大平町ビルヂング 331

氏 名 (6669) 淺 村 曉

5. 補正の対象

方 式  明細書及び請求の範囲翻訳文

方 式 (十)

6. 補正の内容 別紙のとおり

明細書及び請求の範囲翻訳文の浄書
(内容に変更なし)

[illegible][illegible]

第1頁の続き

@Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

C 07 F 5/02
C 08 F 8/30
C 10 L 1/22
C 10 M 128/93
133/56
145/16
148/06
// C 10 N 20:04
30:04

MHD Z
A

7457-4H
8016-4 J
6958-4H
6958-4H
8217-4H

特表平3-502698 (27)